



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

---

Présentée et soutenue par :

M. GILDAS NYAME MENDENDY BOUSSAMBE

le jeudi 30 avril 2015

Titre :

ELABORATION DE COMPOSES OLEOPHILES SUPER AMPHIPHILES  
BIOSOURCES POLYMORPHES RETENEURS ET VECTEURS D'EAU  
DANS LES PROCEDES DE CURE ET BITUMES

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

M. ZEPHIRIN MOULOUGUI

M. ROMAIN VALENTIN

Rapporteurs :

M. RAPHAEL BIKANGA, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECH MASUKU  
M. THIERRY BENVEGNI, ECOLE NATIONALE SUP DE CHIMIE DE RENNES

Membre(s) du jury :

M. ERICK RINGOT, INSA TOULOUSE, Président  
M. CEDRIC GAILLARD, INRA NANTES, Membre  
M. GILLES HEBRARD, INSA TOULOUSE, Membre  
Mme SANDRA DEMENEK, AGROPARISTECH, Membre  
M. ROMAIN VALENTIN, INRA TOULOUSE, Membre  
M. ZEPHIRIN MOULOUGUI, INP TOULOUSE, Membre



*A mes parents feu Monsieur Benoît José BOUSSAMBAT  
et madame Marie Francie DIGABI Ep BOUSSAMBAT*

*A mon fils Nathan NYAME MENDENDY  
BOUSSAMBE*

*« J'ai débarqué avec ma harpe, mon BAC, mon dan et mes 4 nattes.  
Black bible et la bénédiction de ma mère dans mon sac.  
Vas mon fils  
Et fais ce que tu as à faire.  
Fais sortir ton avenir du trou où il se terre. »*

Lord Ekomy Ndong feat Sally Nyolo: "L'exilé" (2005),  
Extrait de son premier album "L'afrikain", sorti en 2003.

# **Remerciements**



Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées au laboratoire de Chimie Agro-Industrielle UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET dans l'équipe Réactivité Chimique des Agromolécules-Lipochimie dirigée par Monsieur Zéphirin MOULOOUNGUI.

Je remercie tout d'abord le Directeur du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle Monsieur Carlos VACA GARCIA de m'avoir accueilli chaleureusement au sein de l'UMR 1010. Merci aussi d'avoir toujours été disponible, de bonnes humeurs, inventives et constructives. Vous m'avez énormément appris, et toujours avec le sourire tant dans les échanges lors des séminaires du laboratoire mais aussi lors des explications sur les plans d'expériences.

Par ces lignes, je souhaiterais remercier l'ensemble des membres du jury de thèse. Merci au Professeur Erick RINGOT, Président-Fondateur de la société KEMERID et coFondateur de la société LRVision d'avoir accepté de présider ce jury de thèse. Je suis très honoré que Monsieur Raphaël BIKANGA, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Masuku (USTM), GABON et Monsieur Thierry BENVEGNU, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et d'avoir pris le temps de juger ce travail de recherche pluridisciplinaire tant sur le plan synthèse organique que sur les plans études physico-chimiques et formulation des produits recherchés dans le cadre du projet AGRIBTP. Merci également à Monsieur Cédric GAILLARD, Ingénieur de Recherche, INRA Nantes d'avoir accepté de prendre part à ce jury et d'avoir apporté son expertise sur l'analyse physico-chimique de ces nouveaux solvo-surfactants. Merci à Madame Sandra DOMENEK, Maître de Conférence à Agro-ParisTech et à Monsieur Gilles HEBRARD, Professeur à INSA de Toulouse d'avoir accepté de prendre aussi part à ce jury et d'avoir apporté leurs expertises lors de la soutenance de cette thèse. Merci à Monsieur Patrick BARSİ, Directeur de la société COREVA TechnoLogies, d'avoir été membre invité et d'avoir apporté votre vision des contraintes industrielles.

J'adresse mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Monsieur Zéphirin MOULOOUNGUI, Directeur de recherche INRA et responsable de l'équipe Réactivité Chimique des Agromolécules-Lipochimie au LCA et Monsieur Romain VALENTIN, Chargé de Recherche INRA qui m'ont fait confiance pendant ces trois années de thèse. Merci pour votre gentillesse, l'encadrement, les réflexions pertinentes, le partage de savoir, d'avoir cru en moi, votre disponibilité même à des heures très tardives et de m'avoir permis d'exprimer mes connaissances d'organicien lipochimiste tout au long de ces trois années de recherches. J'ai beaucoup appris en vous côtoyant et je suis honoré de vous avoir eu comme encadrant. Je vous remercie pour m'avoir montré comment il était possible de faire coexister efficacement la recherche fondamentale et l'industrie dans le domaine prometteur des Agro-ressources. Monsieur Zéphirin MOULOOUNGUI, j'espère que nos souhaits en ce qui concerne la recherche en Afrique se réaliseront.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des personnes impliquées dans le projet AGRIBTP, à savoir Monsieur Marc JAKUBOWSKI, Directeur Technique et Développement de l'entreprise MALET, Monsieur Serge DA SILVA, Directeur Général de KEMERID, Directeur de 6TMIC et Maître de Conférences associé à l'IAE de Toulouse et Madame Alexandra BERTRON, Maître de Conférences au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC), ainsi qu'aux stagiaires Fabien FERDO, Perrine LAFFONT, Marine BONHOMME, Mathilde AMOUROUX et Ivana TRIFUNOVIC.

Pour continuer, mes remerciements vont au consortium AGRIBTP et au groupe de liaison, qui ont toujours assuré un suivi régulier de l'avancée des différents travaux et de l'intérêt mutuel qui s'est créé pour les différentes branches pluridisciplinaires du projet.

Un grand merci à l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle. Je remercie particulièrement Mireille JUAN, Karine TREMAUVILLE, Didier DANGLA, Emmanuelle DAO et Ingrid PELLETIER qui m'ont permis de mener à bien ce projet respectivement pour l'aide administrative et pour l'approvisionnement en solvants et en réactifs. Un grand merci à Muriel CERNY, la spécialiste de chromatographie en phase gazeuse, merci de m'avoir formé sur cet instrument analytique. Tu as été une aide précieuse. Merci à Jean-François FABRE, pour l'aide dans l'étude de modélisation du système réactionnel et le soutien moral tout au long de la rédaction de mon manuscrit de thèse.

J'ai une pensée particulière pour Marc VEDRENNE et Pierre LAVEDAN pour leur sympathie et l'aide précieuse en RMN  $^{15}\text{N}$ . Merci de m'avoir consacré de votre temps.

Ces trois années de thèse a aussi été l'occasion de faire de belles rencontres et même plus que des rencontres.

Merci d'abord à mes ami(e)s et collègues Hermine NSA MOTO, Houssein ABDILLAH, Assad MOGNI et Djibril DIEDHIOU pour avoir toujours été là à chaque fois que j'ai eu besoin de vous, pour votre écoute, vos conseils et l'intégration au laboratoire.

A Sabina BASSIL, Bouchra SAYED AHMAD, Benjamin MORAS, Maria Antonieta ANAYA CASTRO, Michaël CHARTON et Natalia CASTRO GUTIERREZ merci pour la bonne humeur, les bons moments que l'on a passés ensemble tout au long de cette thèse et bon courage à vous pour la rédaction de vos manuscrits.

Un merci particulier à Audrey DUNOY et à Cyndra GERAN pour votre aide et votre bonne humeur. Vous êtes et avez toujours été là à chaque fois que j'ai eu besoin d'un coup de main. Merci pour tout les filles (972).

Je termine ces remerciements en remerciant toute ma famille et mes proches qui ont toujours répondu présent et ce malgré la distance.

A ma mère Marie Francie DIGABI Ep feu BOUSSAMBAT, merci pour l'éducation que tu m'as transmis, la persévérance et la détermination dans le travail bien fait. « *Never give up* » a toujours été l'expression clé que tu m'as inculquée. Merci de m'avoir toujours encouragé dans mon choix de carrière et d'avoir cru en moi ma très chère maman BABA.

A maman Pierrette (Pierrette TEMBI), ma deuxième maman, merci pour tout ce que tu as fait tout au long de ma vie. Tu es un exemple pour moi et c'est grâce à toi et aux nombreux sacrifices que tu as fait que je suis là aujourd'hui. Cette thèse, ce titre de Docteur et cette reconnaissance que j'ai aujourd'hui c'est à toi que je la dois. Merci pour l'excellent pot d'înatoire de thèse et pour tout le reste maman Pierrette.

Merci à toi Pascal BUTZBACH pour ton aide précieuse, tes conseils sans failles et tes appels qui m'ont toujours permis de rebondir dans les moments difficiles de cette thèse et même dans la phase de rédaction de ce manuscrit. Merci pour ta présence lors de la soutenance de cette thèse et aussi dans la préparation de cette journée de soutenance de thèse.

A mes sœurs et frères Bérénice, Steeve Verny, Zita, Ghislaine, Marie Jo, Nadine, Murielle, Stéphane, Michelle et Joyce Fernandèz qui m'ont toujours soutenu et motivé même étant si loin au Gabon. Vous me manquez.

A Jean Rodrigue NDONG, à Rodrigue MATADI et à Doriane SIMA, je vous remercie pour votre soutien et aide avant, pendant et après la thèse. Merci pour tous les bons moments que nous avons partagé et pour votre amitié.

A mon énantiomère Maryline, Anne-isabelle, Josiane ANGEE. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir motivé, supporté et encouragé dans la réalisation de ce projet ambitieux. Merci aussi pour les bons moments que nous avons partagés et que nous partagerons encore.

A mon fils Nathan NYAME MENDENDY BOUSSAMBE, merci d'avoir été le moteur de ce travail. J'espère que ce travail te servira d'exemple et sera une source d'inspiration.

Et enfin, comme a écrit le célèbre écrivain Birago Diop dans son poème intitulé *Le Souffle des Ancêtres* : « *Ceux qui sont morts ne sont jamais partis* ». De ce fait, je tiens à remercier feu mon père Benoît José BOUSSAMBAT qui a été un exemple pour moi, à feu mon neveu Benoît José BOUSSAMBA, à feu mes grands-parents DOUNANOU Albertine et BALONDJI Albert et toutes ces personnes qui sont déjà parties et qui ont gouverné mes premiers pas.

## **Résumé / Abstract**

## Résumé

Les milieux réactionnels issus de l'étude de la réactivité de deux types de polyols, le glycérol et le diglycérol par réaction d'estérification directe avec l'acide undécylénique, catalysée par l'acide dodécylbenzène sulfonique (ADBS). Les résultats montrent que les systèmes polyol/acide undécylénique donnent une émulsion eau dans huile (E/H). L'ajout de l'ADBS et de l'eau formée *in-situ* aux systèmes polyol/acide undécylénique ont permis de réduire la taille des gouttelettes de 50  $\mu\text{m}$  à moins de 1  $\mu\text{m}$  et d'obtenir un système organisé (micro-réacteur). L'augmentation de la température contribue à favoriser le transfert de matière dans les systèmes émulsionnés et / ou gélifiés et d'obtenir un système monophasique, homogène et structurés. L'étude de la réaction de ces systèmes avec une approche site à site (site OH / site COOH) a montré que lorsque le nombre de sites acides carboxyliques est inférieur à celui des sites hydroxyles, la synthèse est totalement sélective en esters partiels des deux polyols (glycérol et diglycérol). Les rendements sont supérieurs respectivement à 60% en esters partiels de glycérol et à 70% en esters partiels de diglycérol. La modélisation de la cinétique de synthèses et la régression des données cinétiques ont montré que la réaction est réversible d'ordre 2 et athermique. Les énergies d'activation calculées sont de 17 kcal/mol et 16 kcal/mol respectivement pour le monoundécénoate de glycérol (MUG) et le diundécénoate de glycérol (DUG). De plus, la méthodologie de recherche expérimentale a montrée que les variables (concentration en catalyseur ADBS et température) permettent d'obtenir le MUG avec un rendement de plus de 60% et une sélectivité en MUG de 80%. Ensuite, l'étude de la réactivité de la double liaison terminale du MUG en présence de deux agents oxydants pour engendrer des molécules bolaamphiphiles simples a été réalisée par  $\text{H}_2\text{O}_2$  / acide formique et acide métachloroperbenzoïque (*m*-CPBA). Les résultats ont montré le 10,11-dihydroxy-monoundécénoate de glycérol (MUGDiol) est obtenu par oxydation au  $\text{H}_2\text{O}_2$  / acide formique et le 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (MUGE) par réaction d'époxydation avec la *m*-CPBA. L'ouverture de la fonction époxyde par des molécules aminées permet l'observation de nouvelles molécules bolaamphiphiles : le 10-hydroxy-N-11-((2-hydroxyéthyl)amino)monoundécénoate de glycérol (bola éthanolamineglycérol) et le N,N-11-(diaminobutan)-10-hydroxymonoundecanoate de glycérol (bola diaminobutaneglycérol). L'étude des propriétés physico-chimiques de ces molécules amphiphiles et bolaamphiphiles a permis de montrer que toutes ces molécules sont de solvo-surfactants actifs aux interfaces et elles réduisent la tension interfaciale de l'eau jusqu'à la limite de la solubilité dans l'eau. L'adsorption des molécules ne vérifie pas le modèle de Gibbs. Le MUG et le MUDG s'auto-assemblent dans l'eau et donnent des nano-objets (vésicules et agrégats plats) et s'adsorbent sur des surfaces polaires et solides (silice et ciment). Ces deux molécules retiennent 30% et 56% molécules d'eau et le nombre de molécules d'eau fortement liée aux têtes polaires est de 21 et 49 respectivement pour le MUG et le MUDG. Pour les molécules bolaamphiphiles pures (MUGE et bola éthanolamineglycérol), elles retiennent plus de 56% de molécules d'eau et se lient à plus 53 molécules d'eau. L'ensemble de ces propriétés physico-chimiques a permis de répondre aux problématiques industrielles et de formuler un produit de cure, un agent de démoulage et un produit anti-adhérent.

Mots-clés : Acide gras, acide undécylénique, glycérol, diglycérol, polyol, estérification directe, surfactant, solvo-surfactant, réaction d'époxydation, réaction d'ouverture de fonction époxyde, bolaamphiphile, molécule, auto-assemblage, réteneur d'eau, hydrogel, colloïdes, activité interfaciale et adsorption liquide/solide.

## Abstract

This study is of the reactivity of two types of polyols (glycerol and diglycerol) by direct esterification reaction with undecylenic acid from castor oil. This reaction was catalyzed by dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA). The first step was to study of polyol / undecylenic acid reaction systems by physico-chemical approach. The result have shown that these systems give water-in-oil (W / O) emulsion. Adding DBSA and water formed *in-situ* in polyol/undecylenic acid systems have reduced droplet size from 50 microns to less than 1  $\mu\text{m}$  and form an organized system (micro-reactor). Increasing temperature can simplify transfers in emulsified systems and / or melted gel and to get a monophasic and homogeneous system. The only systems and aided by water formed *in-situ* assists the organization and structuring of gels. The reaction study of these systems was analyzed by gas chromatography. This showed that when the number of carboxylic acid function sites is less than the hydroxyl function site, synthesis is totally selective to partial esters of the two polyols (glycerol and diglycerol). The yields are higher than 60% in partial glycerol esters and 70% in partial diglycerol esters. The kinetic modeling of this synthesis and regression of kinetic data by the software GEPASI showed that the reaction follows the reversible 2 order and it is athermic. The calculated activation energy is 17 kcal/mol for the synthesis of glycerol monoundecenoate (GMU) and 16 kcal/mol for glycerol diundecenoate (GDU), these values are close to the theoretical values and they show that the reaction is happening at room temperature. Moreover, the response of the surface methodology shows that the variables chosen for the present study are temperature and catalyst concentration have a positive effect on the yield of the GMU. This approach was used to determine the optimum conditions for producing the GMU. Second study performed was of the reactivity of the terminal double bond of the GMU in presence of two oxidizing agents  $\text{H}_2\text{O}_2$  / formic acid and metachloroperbenzoic acid (*m*-CPBA), for synthesized bolaamphiphiles molecules was performed. The  $\text{H}_2\text{O}_2$ /formic acid was used to oxidize the double bond of GMU in diol function of glycerol 10,11-dihydroxymonoundecenoate (GMUDiol). The *m*-CPBA epoxidizes the double bond of GMU to give glycerol 10,11-epoxymonoundécénoate (GMUE). The opening of the epoxide function by aminoalcohol molecules are used to generate the new molecules bolaamphiphiles molecules: the bola ethanolamineglycerol and the bola diaminobutaneglycerol. The third step was the study of the physico-chemical properties of pure amphiphilic and bolaamphiphiles molecules. The result was shown that all molecules are solvo-surfactants molecules and they are active in the interfaces (liquid/air and liquid/solid). The curves of surface tension of water do not respect the Gibbs rule. GMU and DGMU self-assemble in water and give nano-objects (vesicles and aggregates) in diluted solutions. In hydrogel, the molecules self-assemble in lamellar phase. In this lamellar phase, the amount of water retained is 56% and the number of water molecules strongly linked to the polar heads is 49 moles of water/diglycerol monoundecenoate molecule (DGMU). All these physico-chemical properties have permit to respond to industrial problems such as water retention for the curing product, self-assembly for demoulding concrete and for surface anti-adhesion and adsorption and finally foaming required for the aged bitumen regeneration. For pure bolaamphiphiles molecules (GEMU and ethanolamineglycerol bola) reduce the interfacial tension of water to the limit of the solubility of this bola molecules in water but do not provide a critical aggregation concentration (CAC). They retain more water molecules respectively between 56% and 63% water and the number of water molecules strongly bound with two polar heads groups pure bolaamphiphiles molecules is between 42 and 53.

Keywords: Fatty acids, undecylenic acid, glycerol, diglycerol, polyol, polyglycerol, direct esterification reaction, emulsifying system, surfactant, solvo-surfactant, epoxydation reaction, ring opening reaction, bolaamphiphilic molecule, super hydrophilic molecule, self-assembling, water retention, colloids, interfacial activity and adsorption on solid surface.

# **Sommaire général**



REMERCIEMENTS .....	4
RESUME / ABSTRACT.....	8
ABREVIATIONS .....	17
INTRODUCTION GENERALE .....	19
CHAPITRE I. CONTEXTE ET OBJECTIFS DES TRAVAUX .....	22
I.1.      CONTEXTE ET OBJECTIFS GENERAUX .....	23
I.2.      IDENTIFICATION DES VERROUS SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES .....	25
I.2.1. <i>Applications ciments [21]–[23]</i> .....	25
I.2.2. <i>Agent de démoulage</i> .....	26
I.2.3. <i>Agents anti-adhérents de bitume</i> .....	28
I.3.      LES PARTENAIRES DU PROJET AGRIBTP .....	29
I.3.1. <i>Les entreprises</i> .....	29
I.3.2. <i>Les laboratoires</i> .....	30
I.4.      STRUCTURATION DE TRAVAUX DE THESE .....	31
CHAPITRE II.      INTENSIFICATION DU PROCESSUS REACTIONNEL.....	33
II.1.      ETUDE ET MISE AU POINT ANALYTIQUE DES ESTERS PARTIELS DE GLYCEROL ET DES ESTERS PARTIELS DE DIGLYCEROL DE L'ACIDE UNDECYLENIQUE .....	38
II.1.1. <i>Synthèse des esters partiels de glycérol et des esters partiels de diglycérol de l'acide undécylénique</i> .....	38
II.1.1.1.    ANALYSE STRUCTURALE DES ESTERS PARTIELS DE GLYCEROL ET D'ACIDE UNDECYLENIQUE .....	38
II.1.2. <i>Analyse structurale des esters partiels de l'acide undécylénique et du diglycérol</i> .....	60
II.2.      ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION DU GLYCEROL ET DE L'ACIDE UNDECYLENIQUE POUR LA PRODUCTION DE L'ALPHA-MONOUNDECENOATE DE GLYCEROL .....	84
II.2.1. <i>Etude facteur par facteur de la réaction d'estérification directe</i> .....	84
II.2.2. <i>Etude par modélisation du processus réversible de la réaction d'estérification</i> .....	97
II.2.3. <i>Méthodologie de recherche expérimentale pour l'étude de la réaction d'estérification directe du glycérol et de l'acide undécylénique</i> .....	123
II.2.4. <i>Conclusion</i> .....	132
II.3.      ETUDE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION DIRECTE ENTRE LE DIGLYCEROL ET L'ACIDE UNDECYLENIQUE .....	133
II.3.1. <i>Analyse physico-chimique du système réactionnel d'estérification directe du diglycérol et de l'acide undécylénique</i> .....	133
II.3.2. <i>Influence des ratios molaires site hydroxyle/acide carboxylique sur le rendement en esters partiels</i> .....	136
II.4.      CONCLUSION.....	142

### CHAPITRE III. STRATEGIE DE SYNTHÈSE DES MOLECULES BOLAAMPHIPHILES SIMPLES ET COMPLEXES.. 144

<b>III.1.</b>	<b>FONCTIONNALISATION DE LA DOUBLE LIAISON DE L'ACIDE UNDECYLENIQUE (AU) .....</b>	<b>146</b>
III.1.1.	Stabilité de la double liaison terminale de l'acide undécylénique (AU) .....	146
III.1.2.	Synthèse et purification du 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE) .....	147
<b>III.2.</b>	<b>ETUDE DE LA REACTION D'EPOXYDATION DU MONOUNDECENOATE DE GLYCEROL POUR SYNTHETISER LE 10,11-EPOXYMONOUNDECENOATE DE GLYCEROL.....</b>	<b>152</b>
III.2.1.	Etude de l'époxydation du monoundécénoate de glycérol par le m-CPBA par RMN du proton 153	
III.2.2.	Epoxydation du monoundécénoate de glycérol par le peroxymonosulfate de potassium 158	
III.2.3.	Epoxydation du monoundécénoate de diglycérol (MUDG) par le m-CPBA.....	159
<b>III.3.</b>	<b>HYDROXYLATION DE LA DOUBLE LIAISON VINYLENE .....</b>	<b>161</b>
III.3.1.	Synthèse du 10,11-dihydroxyundécylénique (AUDiol) .....	162
III.3.2.	Synthèse du 10,11-dihydroxymonoundécénoate de glycérol (MUGDiol) .....	163
<b>III.4.</b>	<b>SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES BOLAAMPHIPHILES COMPLEXES .....</b>	<b>164</b>
III.4.1.	Réaction de condensation de l'éthanolamine sur le 10,11-époxy- $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol (MUGE) .....	164
III.4.2.	Réaction de condensation du diaminobutane sur le 10,11-époxy- $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol (MUGE) .....	167
<b>III.5.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>168</b>

### CHAPITRE IV. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES MOLECULES AMPHIPHILES ET DES MOLECULES BOLAAMPHIPHILES .....

		<b>170</b>
<b>IV.1.</b>	<b>GENERALITES .....</b>	<b>171</b>
IV.1.1.	Les solvo-surfactifs.....	175
IV.1.2.	Les monoglycérides.....	176
IV.1.3.	Adsorption des monoglycérides sur les surfaces solides.....	177
IV.1.4.	Les monoesters de diglycérol.....	179
<b>IV.2.</b>	<b>LES MOLECULES BOLAAMPHIPHILES.....</b>	<b>180</b>
<b>IV.3.</b>	<b>ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES MOLECULES AMPHIPHILES ET DES MOLECULES BOLAAMPHIPHILES A L'ETAT DILUE (<math>\leq 1\%</math> MASSIQUE).....</b>	<b>182</b>
IV.3.1.	Le monoundécénoate de glycérol (MUG) .....	182
IV.3.2.	Le monoundécénoate de diglycérol (MUDG) .....	190
IV.3.3.	Conclusion sur les propriétés interfaciales des molécules amphiphiles MUG et MUDG..	194
IV.3.4.	Le 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE) .....	194
IV.3.5.	Le 10-hydroxy-N-11-((2-hydroxyéthyl)amino)monoundécénoate de glycérol(bola éthanolamineglycérol) .....	197
<b>IV.4.</b>	<b>ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES SYSTEMES BINAIRES CONCENTRES AMPHIPHILE/EAU .....</b>	<b>199</b>
IV.4.1.	Notion de polymorphisme.....	199
IV.4.2.	Notion de gel .....	200
IV.4.3.	Etude physico-chimique des systèmes concentrés MUG/eau .....	200
IV.4.4.	Etude physico-chimique des systèmes concentrés MUDG/eau .....	210

IV.4.5.	<i>Etude physico-chimique des systèmes concentrés MUGE/eau.....</i>	214
IV.4.6.	<i>Etude physico-chimique des systèmes concentrés bola éthanamineglycérol /eau .....</i>	218
IV.4.7.	<i>Conclusion .....</i>	223
IV.5.	<b>EVALUATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES A L'ECHELLE INDUSTRIELLE .....</b>	<b>223</b>
IV.5.1.	<i>Emulsions d'agent de démoulage du béton à l'échelle pilote .....</i>	223
IV.5.2.	<i>Produit de cure ou agent de cure .....</i>	227
IV.5.3.	<i>Produit anti-adhérent pour bitume .....</i>	234
IV.6.	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>238</b>
<b>CHAPITRE V. PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>		<b>240</b>
V.1.	<b>ORIGINE DES REACTIFS ET SUBSTRATS.....</b>	<b>241</b>
V.1.1.	<i>Les réactifs .....</i>	241
V.1.2.	<i>Les catalyseurs.....</i>	241
V.1.3.	<i>Les solvants.....</i>	241
V.2.	<b>PROTOCOLES OPERATOIRES .....</b>	<b>242</b>
V.2.1.	<i>Réaction d'estérification directe d'obtention des esters de glycérol et d'acide undécylénique</i>	242
V.2.2.	<i>Réaction d'estérification directe pour l'obtention des esters de diglycérol et d'acide undécylénique</i> .....	242
V.2.3.	<i>Réaction d'époxydation en présence de m-CPBA .....</i>	243
V.2.4.	<i>Réaction d'hydroxylation par l'agent oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/acide formique .....</i>	244
V.2.5.	<i>Synthèse des molécules bolaamphiphiles aminoalcools .....</i>	244
V.3.	<b>ETUDE DE LA MODELISATION CINETIQUE ET DE REGRESSION DES DONNEES CINETIQUES DE SYNTHSE .....</b>	<b>245</b>
V.3.1.	<i>Modélisation cinétique par CONFLEX MM3, MOPAC2012, PM7 et COSMO .....</i>	245
V.3.2.	<i>Régression des données cinétiques par GEPASI.....</i>	245
V.4.	<b>ANALYSE ET CARACTERISATION DES PRODUITS.....</b>	<b>246</b>
V.4.1.	<i>Analyse quantitative des molécules .....</i>	246
V.4.2.	<i>Méthodes de caractérisation physico-chimiques des molécules amphiphiles et bolaamphiphiles.</i> .....	248
V.4.3.	<i>Analyse structurale des molécules obtenues .....</i>	249
V.5.	<b>DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES .....</b>	<b>261</b>
V.5.1.	<i>Etude des molécules pures par Tensiométrie .....</i>	261
V.5.2.	<i>Etude de la rétention d'eau par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....</i>	261
V.5.3.	<i>Mesure de l'adsorption en surface par spectrométrie UV .....</i>	262
V.5.4.	<i>Analyses microscopiques .....</i>	263
V.5.5.	<i>Etude par microscopie à force atomique (AFM).....</i>	264
V.5.6.	<i>Etude par diffraction des rayons X aux petits angles (Small-angle X-ray diffraction (SAXS))</i>	264
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>266</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>		<b>269</b>
<b>ANNEXE : PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES .....</b>		<b>277</b>



# Abréviations

AU : Acide undécylénique

MUG : Monoundécénoate de glycérol

$\alpha$ -MUG :  $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol

$\beta$ -MUG :  $\beta$ -monoundécénoate de glycérol

DUG : Diundécénoate de glycérol

$\alpha,\alpha'$ -DUG :  $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de glycérol

$\alpha,\beta$ -DUG :  $\alpha,\beta$ -diundécénoate de glycérol

TUG : Triundécénoate de glycérol

MUDG : Monoundécénoate de diglycérol

$\alpha$ -MUDG :  $\alpha$ -monoundécénoate de diglycérol

$\beta$ -MUDG :  $\beta$ -monoundécénoate de diglycérol

DUDG : Diundécénoate de diglycérol

$\alpha,\alpha'$ -DUDG :  $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de diglycérol

$\alpha,\beta$ -DUDG :  $\alpha,\beta$ -diundécénoate de diglycérol

$\alpha,\beta'$ -DUDG :  $\alpha,\beta'$ -diundécénoate de diglycérol

$\beta,\beta'$ -DUDG :  $\beta,\beta'$ -diundécénoate de diglycérol

TUDG : Triundécénoate de diglycérol

$\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG :  $\alpha,\beta,\alpha'$ -triundécénoate de diglycérol

$\alpha,\beta,\beta'$ -TUDG :  $\alpha,\beta,\beta'$ -triundécénoate de diglycérol

TéUDG : Tétraundécénoate de diglycérol

MUGE : 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol

$\alpha$ -MUGE : 10,11-époxy- $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol

$\beta$ -MUGE : 10,11-époxy- $\beta$ -monoundécénoate de glycérol

MUDGE : 10,11-époxy-monoundécénoate de diglycérol

MUGDiol : 10,11-dihydroxy-monoundécénoate de glycérol

$\alpha$ -MUGDiol : 10,11-dihydroxy- $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol

$\beta$ -MUGDiol : 10,11-dihydroxy- $\beta$ -monoundécénoate de glycérol

Bola éthanolamineglycérol : 10-hydroxy-N-11-((2-hydroxyéthyl)amino)monoundécénoate de glycérol

Bola diaminobutaneglycérol : N,N-11-(diaminobutan)-10-hydroxymonoundécénoate de glycérol

CAC : Concentration d'Agrégation Critique

CMC : Concentration Micellaire Critique

CMA : Concentration Minimale d'Agrégation

DSC : Calorimétrie à balayage différentiel

RMN : Résonance magnétique nucléaire

Cryo-MET : Cryogénique Microscopie Electronique à Transmission

MET (ou TEM) : Microscopie Electronique à Transmission

MFA (ou AFM) : Microscopie à Force Atomique

DMSO : Diméthylsulfoxyde

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

THF : Tétrahydrofurane

UV : Ultra-Violet

DRX : Diffraction des Rayons X

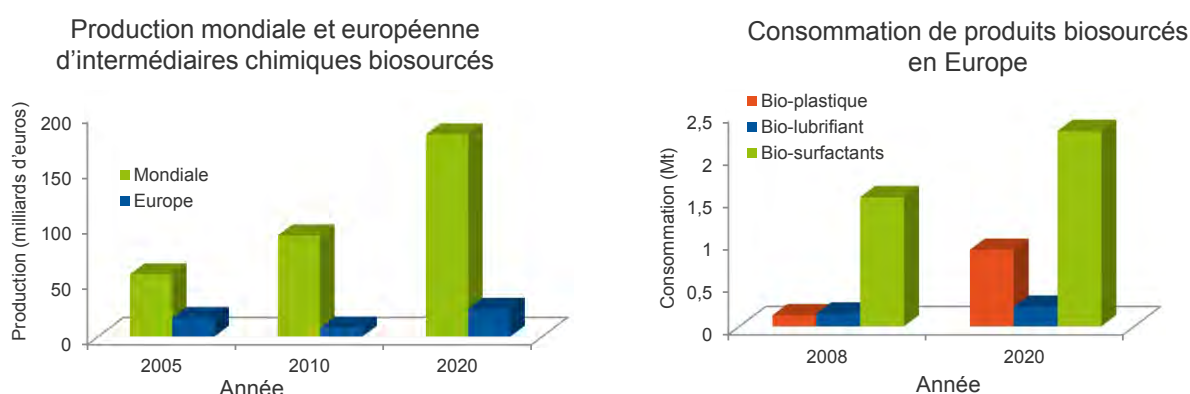
SAXS: Small Angle X-ray Scattering

# **Introduction générale**

Dans le contexte actuel, la chimie du végétal et des matériaux biosourcés contribue à réduire la dépendance des industriels vis-à-vis des ressources fossiles. Les produits biosourcés et les intermédiaires chimiques à base de glycérol, d'acides gras et d'huiles végétales ont déjà fait leur preuve en tant que produit des travaux publics. Quelques éléments fondamentaux du contexte et non des moindres militent en faveur de l'exploitation du glycérol et des dérivés du glycérol dans les domaines du BTP. L'étude du département américain de l'énergie a retenu le glycérol parmi les 12 buildings blocks d'origine végétale en tant que plateforme chimique [1], [2]. C'est une molécule à multi groupes fonctionnels susceptible d'engendrer des dérivés chimiques et « booster » les performances chimiques et économiques.

Antérieurement à cette analyse, notre équipe a orienté après 1994 ses travaux de recherche en direction de l'étude de la réactivité du glycérol sous l'intitulé « Chimie en C3 du glycérol/carbonate de glycérol ». Si bien qu'aujourd'hui deux filières coexistent sur la chimie du glycérol et la chimie du carbonate de glycérol. Du glycérol aux monoglycérides purs nous avons développé depuis 1998 des tensio-actifs constitués de glycérol en tant que tête polaire et de chaînes hydrocarbonées longue C22 :1 – C18 :1 et moyenne C7 :0 – C16 :0 [3]–[10]. Les chaînes hydrocarbonées moyennes à nombres de carbone impair focalisent nos investigations. Leur utilisation sur les surfaces des matériaux divers – acier, bois, silice,... a permis de lancer le concept de molécules superhydrophiles douées de capacité de réduction de l'angle de contact, d'auto-agrégation et de protection de surface sans liaison covalente [6], [7].

Enfin, les intermédiaires chimiques biosourcés représentent un défi pour la chimie européenne et mondiale. On estime qu'en 2020, le marché mondial de la chimie du végétal atteindra environ 182 milliards d'euros avec une croissance de 10 à 15% par an. Le marché des intermédiaires chimiques biosourcés en Europe est évalué à l'horizon 2020 entre 2030 kt et 2650 kt en fonction des contraintes politiques. Cela correspond à une croissance multipliée par 19 entre 2005 et 2020 comme le montre la Figure I-1 [11]–[13]. Ce constat est le même avec la consommation de produits biosourcés en Europe. En effet, cette consommation de produits biosourcés est aussi en pleine croissance. En 2008, la consommation des biosurfactants en Europe était de 1,52 mégatonnes (MT). Elle est estimée à l'horizon 2020 de 2,3 MT avec un taux de croissance moyen par an de 3,5% [14]. La Figure I-1 montre l'évolution de la production d'intermédiaires chimiques dans le monde et en Europe et la consommation de produits biosourcés en Europe à l'horizon 2020.



**Figure I-1 : Production et consommation mondiale et européenne d'intermédiaires chimiques et produits biosourcés**



Compte-tenu du contexte, il est tout à fait indiqué d'orienter nos investigations sur la base de la chimie du glycérol vers la résolution des questions posées par le BTP au cours du programme FUI AGRIBTP-2 2012-20153. Le questionnement sur la rétention de l'eau dans les produits de cure et la qualité de parement dans le démoulage nous ramènent à considérer le comportement chimique, physico-chimique des esters de glycérol et des esters de diglycérol sur la surface et dans la matrice minérale. Il est envisagé la conception dirigée des formulations sur la base du concept de superhydrophilie pour conférer un pouvoir rétenteur de l'eau et une capacité de diffusivité des esters de glycérol afin de promouvoir la cohésion des matériaux à la surface et dans la matrice.

Le génie de la réactivité chimique fait appel à des molécules amphiphiles à base de glycérol ou diglycérol dites « têtes de série » dont la chaîne hydrocarbonée à 11 atomes de carbone porte une double liaison terminale réactive et propice à la fonctionnalisation pour élaborer des molécules bolaamphiphiles à partir de monoglycérides d'acide undécylénique et de glycérol ou de monoglycérides d'acide undécylénique et de diglycérol.

Le premier chapitre de ce travail de thèse définit la problématique rencontrée dans le projet thèse et les démarches expérimentales et théoriques proposées. Ainsi, nous ferons une description exhaustive du projet collaboratif AGRIBTP dans le cadre duquel ont été réalisés ces travaux.

Le chapitre II propose l'étude de l'intensification du processus réactionnel des fonctions hydroxyles vis-à-vis des fonctions acides carboxyliques pour la synthèse du monoester de glycérol et d'acide undécylénique et du monoester de diglycérol et d'acide undécylénique qui constituent les molécules de première génération.

Le chapitre III est consacré à la synthèse des molécules de seconde génération par fonctionnalisation en diol et époxyde de la double liaison terminale de l'acide undécylénique portée par les molécules de première génération constituant la plateforme « acide undécylénique ». La condensation d'amines primaires sur le cycle époxyde conduira aux molécules de troisième génération.

Le chapitre IV propose l'étude des propriétés physico-chimiques des molécules synthétisées au chapitre II et au chapitre III à l'aide de méthodes permettant l'étude des interfaces de l'échelle macroscopique et à l'échelle nanométrique. Ainsi les propriétés d'agrégation des molécules de première, seconde et troisième génération seront étudiées afin de comprendre les mécanismes de recouvrement des interfaces et la formation d'hydrogels. L'efficacité de ces molécules sera démontrée dans 3 applications du BTP pour la cure du ciment, le démoulage du béton et l'anti-adhérence du bitume.

Enfin, le chapitre V regroupe la partie expérimentale. En effet, dans ce chapitre nous allons retrouver la présentation des résultats des analyses et de caractérisation des molécules synthétisées, l'étude des propriétés physico-chimiques et les protocoles de mise en œuvre des synthèses et de préparations des échantillons.

# **Chapitre I. Contexte et objectifs des travaux**

## **Le projet collaboratif AGRIBTP**

Ce projet vise à la création d'une filière de valorisation de sous-produits et produits de l'industrie agro-alimentaire destinée aux marchés du Bâtiment et des Travaux Publics. Le projet AGRIBTP est un projet de recherche collaboratif qui a pour finalité la création d'un outil industriel de valorisation des sous-produits de l'agro-industrie. Ce projet est cofinancé par l'Etat et la Région Midi-Pyrénées dans le cadre du Fond Unique Interministériel (FUI) qui est un programme destiné à soutenir la recherche en finançant une partie des programmes de R&D collaboratifs. Le FUI est aujourd'hui représenté et géré par Oséo, entreprise publique de soutien à l'innovation qui permet un financement des projets de R&D collaboratifs.

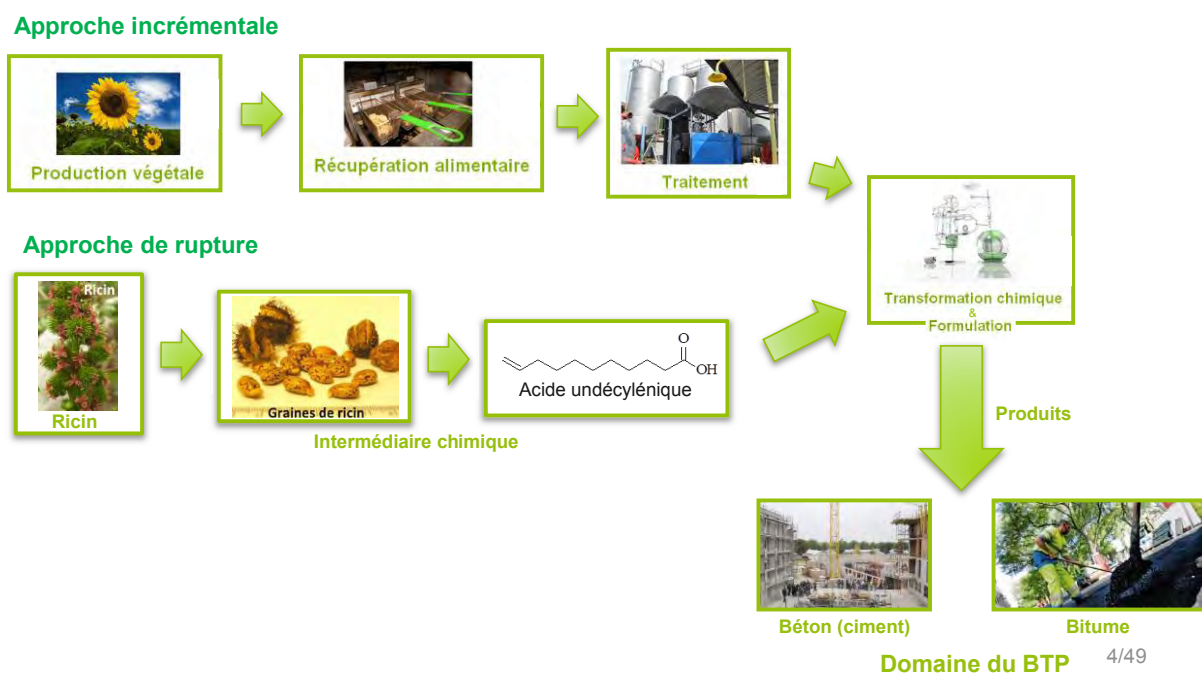
### **I.1. Contexte et objectifs généraux**

Le projet AGRIBTP consiste à exploiter les produits et les sous-produits de l'agro-industrie des corps gras afin de développer de nouvelles formulations appliquée au BTP. L'originalité de ce projet réside dans le fait que les matières premières utilisées seront principalement des corps gras de deuxième génération. L'idée est de rendre le modèle économique du projet plus attractif que les produits concurrents car les coûts d'achat des matières pures ne sont pas très élevés. De plus, il est envisageable d'augmenter la valeur ajoutée de ces sous-produits à la fois par leur fonctionnalité en leur conférant un caractère durable, en favorisant a priori le bilan carbone des produits destinés aux applications BTP. Le projet est structuré autour de 4 grands axes de développement :

- Conception de nouvelles molécules pour fonctionnaliser les matières premières.
- Développement de nouveaux procédés de synthèses simples pour améliorer les rendements réactionnels des molécules amphiphiles qui seront développées.
- Des transformations chimiques – Conception et tests (en laboratoire et sur site) des produits dédiés aux liants cimentaires et bitumineux.
- Enfin, des études seront menées afin de vérifier la durabilité économique et environnementale.

Lors de ce projet de recherche, deux approches de valorisations des agroressources oléagineuses peuvent être envisagées :

- Une approche incrémentale qui consiste à partir des huiles alimentaires de récupération de les transformer et de les formuler pour donner des produits applicables dans les domaines du ciment et du bitume comme le montre la Figure I-1.
- Une approche de rupture qui consiste à transformer et à formuler les huiles non alimentaires pour donner des produits applicables dans les domaines du ciment et du bitume comme le montre la Figure I-1. C'est cette approche qui a été développée dans ce travail de thèse.



**Figure I-1 : Deux approches de valorisation des agroressources oléagineuses dans le projet AGRIBTP.**

Le projet AGRIBTP implique trois PME (LRVision, Coreva Technologie et 6TMIC) deux filiales du groupe de BTP Spie batignolles (Malet et Spie SCGPM) et trois laboratoires de recherche toulousains : le Laboratoire Matériaux et Durabilités des Constructions, le Laboratoire de Génie Chimique et le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle.

La similarité des structures moléculaires des corps gras biosourcés avec celles des fractions issues du pétrole a induit une multitude de travaux pour la substitution du pétrole par les corps gras comme combustible [15]. Cependant, la problématique de la protection de l'environnement et la réduction des gaz à effet de serre obligent les industriels à respecter les principes de la chimie verte. Ainsi, de nombreuses recherches sont menées pour développer de nouvelles molécules à haute valeur ajoutée à partir des huiles végétales et graisses animales susceptibles de remplacer les molécules issues du pétrole comme par exemple les lubrifiants, les solvants, les surfactants, les polymères, les produits cosmétiques, etc [16]–[19]. Le potentiel de synthèse à partir de cette matière première est considérable et permet de développer une gamme de molécules pouvant rivaliser avec la chimie du pétrole.

Corma et al., (2007) [20] ont divisé la voie de valorisation des glycérides à partir de leurs fonctions moléculaires. Il est possible de produire de nouvelles molécules à partir des chaînes d'acide gras ou de la fonction carboxylique. Les chaînes d'acide gras peuvent être transformées par ép oxydation, fonctionnalisation des dérivées époxydes, dimérisation, clivage oxydatif ou ozonation, hydroformylation. La fonction carboxylique peut réagir avec l'eau pour produire des acides gras dits « libres » ou réagir avec le méthanol ou l'éthanol pour produire des esters. Les applications les plus connues sont le biodiésel et les solvants. Le coproduit issu de cette réaction est le glycérol [20]. Depuis la production en masse de biodiésel, le glycérol a connu une surproduction dans le monde induisant une chute de son prix. Cette molécule étant très voisine du propylène glycol et du sorbitol, elle devient très compétitive pour diverses applications

comme l'alimentation, la pharmacie, la cosmétique, les détergents, etc. Le glycérol est aussi un intermédiaire réactionnel qui permet d'accéder à une large gamme de molécules fonctionnalisées.

## **I.2. Identification des verrous scientifiques et technologiques**

### **I.2.1. Applications ciments [21]–[23]**

Afin de limiter les conséquences de la dessiccation sur les ouvrages en béton, il est nécessaire d'appliquer une protection sur le béton frais dit de « cure ». Les procédés de cure permettent de maintenir les conditions de température et d'humidité propices à l'hydratation pendant un temps suffisant. La cure influence particulièrement les propriétés de la surface du béton, qui est en général la première défense contre la détérioration. Une cure est donc essentielle vis-à-vis de la durabilité des bétons. Il existe plusieurs méthodes de cure qui peuvent être divisées en deux grands groupes :

- Les procédés apportant de l'eau
- Maintien d'une couche d'eau en surface
- Positionnement d'une toile de coton, jute ou géotextile imbibée d'eau
- Les procédés retenant l'eau
- Les films plastiques
- La vaporisation d'un produit de cure

Les produits de cure sont composés d'un solvant (organique ou aqueux), d'un liant (une résine ou un polymère), de charges minérales éventuelles telles que le  $\text{TiO}_2$ . Il existe deux grands types de produits de cure : les produits en phase organique et en phase aqueuse. La plupart des produits que l'on rencontre dans le commerce sont en phase organique car leurs performances sont bien meilleures que les produits en phase aqueuse. Cependant ces produits présentent des désagréments sur le plan sanitaire et toxicologique et libèrent des quantités importantes de Composés Organiques Volatils. De plus, ces produits laissent des traces sur la surface du béton qui sont préjudiciables sur l'aspect final de l'ouvrage. Ceci est d'autant plus ennuyeux que le béton devra être ensuite coloré. Les leaders dans ce marché sont les sociétés SIKA, BASF, Pieri et France Béton. Plusieurs travaux rapportant les effets de la cure sur les propriétés des matériaux cimentaires sont rencontrés dans la littérature.

Les principales propriétés sont :

- Propriétés chimiques des matériaux cimentaires
- Degré d'hydratation
- Maturité du ciment
- Propriétés physiques des matériaux cimentaires
- Absorption
- Porosité
- Perméabilité
- Propriétés mécaniques des matériaux cimentaires

- Résistance en compression,
- Résistance à l'abrasion

De plus, les produits de cure doivent répondre aux exigences de la norme AFNOR P18-370 et P18-371. Le test permettant de juger de l'efficacité d'un produit de cure consiste à mesurer, à différentes échéances et dans des conditions conventionnelles de température et d'humidité relative, la quantité d'eau qui s'évapore d'une éprouvette de béton protégée par un produit de cure et à la comparer à celle qui s'évapore d'une éprouvette de béton non protégée. Une étude comparative a été menée par la société LRVision (à partir des normes AFNOR P18-370 et P18-371) afin de comparer l'efficacité des produits de cure disponibles dans le commerce (à base de solvants organiques et aqueux). Les premiers résultats ont montré que les produits à base aqueuse sont totalement inefficaces à la cure du béton. Par contre, des tests rapides avec des formulations à base de paraffine et de glycérol ont montré des propriétés intéressantes.

Ce projet vise deux objectifs :

- L'objectif industriel du projet AGRIBTP est de formuler des produits de cure à base de solvants issus d'huiles et/ou d'esters et/ou de glycérol végétaux de deuxième génération c'est-à-dire transformés et raffinés.
- L'objectif scientifique est de mieux comprendre les phénomènes d'interactions entre les nouveaux produits développés et la matrice cimentaire. Une nouvelle approche sera envisagée par rapport à la concurrence pour développer ces produits. Le développement sera basé sur les propriétés de rétention d'eau des molécules amphiphiles de première génération et des molécules bolaamphiphiles simples et complexes de seconde génération qui seront synthétisées et étudiées dans ce travail de thèse.

### **I.2.2. Agent de démoulage**

Les agents de démoulage sont des produits destinés à être appliqués sur les surfaces des moules et coffrages pour faciliter le démoulage des éléments en béton en réduisant l'adhérence entre eux [24]. Cette fonction principale des agents de démoulage est nécessaire aussi bien en démoulage différé qu'en démoulage immédiat et pour tous les types de moules et coffrages (acier, bois, bois bakélisés, plastiques souples et thermoformé, etc.).

Il existe plusieurs familles de produits de démoulage :

Les huiles à base d'hydrocarbures :

- les huiles minérales simples;
- les huiles avec addition de tensioactifs;
- les émulsions d'eau dans l'huile (produits rares et peu stables);
- les émulsions d'huile dans l'eau.

Les cires :

- les cires en pâte;
- les cires liquides.

Les huiles "végétales" :

- les huiles entières appelées "100% végétale";
- les huiles semi-végétales contenant une fraction de solvant;
- les émulsions à base d'huile dans l'eau;

Durant les trente dernières années, les entreprises ont essentiellement travaillé avec des huiles de décoffrage minérales (issues de l'industrie pétrolière) contenant des solvants organiques. Des huiles minérales recyclées sont aussi employées pour leur rapport qualité-prix. Même si elles offraient des parements corrects, ces huiles sont agressives, aussi bien pour l'environnement que pour la santé de l'utilisateur. De plus, les huiles minérales favorisent la création de bullage et de poudrage de surface (désactivation des premiers microns de la peau du béton). Elles ne sont donc pas conseillées pour l'obtention d'un parement de qualité. Toutefois, l'ajout de tensioactifs dans ces huiles permet de diminuer de façon significative le bullage. Les huiles à base d'hydrocarbures peuvent aussi se présenter sous forme d'émulsion d'huile dans l'eau. Ces produits donnent de bons résultats mais peuvent être facilement délavés en cas de pluie.

Sous la pression des pouvoirs publics, les huiles d'origine végétale ont été introduites sur les marchés. En 1990, l'entreprise BASF introduit pour la première fois sur le marché français, une huile végétale (le Rheofinish). Plus onéreuse à l'achat, l'huile végétale a l'avantage indéniable de protéger l'environnement et la sécurité des utilisateurs. Progressivement, les autres acteurs (Sika, Chryso, Pieri, Axim, Technique Béton, etc.) ont lancé leurs gammes d'huiles de décoffrage végétales sur le marché. En 2000, le Synad (Syndicat national des adjuvants pour bétons et mortiers) décide de classer ces différents produits en termes de sécurité, santé, environnement, résistance au feu.

Cependant, il existe très peu d'études sur la capacité des huiles végétales à améliorer ou non l'état de surface des bétons apparents. De plus, la profession est unanime sur le fait que les huiles végétales induisent de sérieux problèmes dans la maintenance des coffrages métalliques. En effet, les huiles végétales présentent comme inconvénient de former une gangue (mélange de ciment séché et d'huile polymérisée et/ou saponifiée) très difficile à éliminer. Les locatiers ou les utilisateurs de coffrage doivent alors nettoyer les banches avec des procédés très abrasifs qui diminuent la durée de vie de ces banches. Enfin, il n'existe pas à notre connaissance de produit de démoulage mettant en avant la qualité architectonique des bétons (murs de bétons apparents qui ne doivent pas présenter de défauts visuels tels que le bullage, les variations de teintes, les tâches noires, les traces de rouille, etc.).

L'objectif industriel du projet AGRIBTP est de formuler des produits de démoulage spécifiques aux applications désirées (béton de structure, béton architectonique) à base d'huiles et/ou d'esters et/ou de glycérol végétaux de deuxième génération transformés et raffinés.

L'objectif scientifique est de comprendre les phénomènes d'interactions entre les nouveaux produits biosourcés développés et les différents substrats traités (l'acier et la matrice cimentaire) et de mettre en évidence si les propriétés d'auto-organisation des molécules amphiphiles et bolaamphiphiles qui seront développées dans ce travail de thèse sont des candidats pour une telle application. Des propriétés

d'adsorption aux interfaces, d'auto-organisation aux interfaces mais également de stabilité physique et chimique devraient apporter des connaissances fondamentales pour répondre à cette problématique.

### **I.2.3. Agents anti-adhérents de bitume**

Les ouvriers travaillant sur les chantiers routiers sont confrontés à un problème récurrent qui est l'adhésion de l'enrobé à chaud aux parois des machines ainsi qu'aux différents outils et vêtements. L'enrobé est un mélange de bitume et de gravier chaud, extrêmement collant, qui alourdit les outils, rendant le travail difficile et endommage les machines.

Durant plusieurs années, pour éviter cette adhérence, les équipes sur chantier utilisaient du gasoil pour recouvrir les outils. En effet, ce dernier possède un pouvoir solvant du bitume élevé et à la propriété de se volatiliser au contact de l'enrobé chaud. L'inconvénient majeur de ce solvant est qu'il produit des fumées toxiques pour les ouvriers et pour l'environnement. Depuis l'intensification des contraintes réglementaires, de nouveaux produits anti-adhérents d'origine végétale se sont développés qui ont l'ambition d'être « non nocifs » pour l'environnement et pour les hommes de chantier qui les manipulent.

Une première famille de produits correspond aux débituminants et aux anti-adhérents :

- Les produits débituminants sont le plus souvent utilisés pour le nettoyage (des machines éventuellement). Ils ont la propriété de dissoudre le bitume et de faciliter l'élimination de celui-ci.
- Les produits anti-adhérents quant à eux empêchent le bitume d'adhérer aux engins de travaux mais n'attaquent pas normalement la matrice liante.

Une deuxième famille de produits qui ont la propriété d'être « volatils » ou « filmogènes » :

- les produits volatils, comme l'indique leur nom, se volatilisent plus ou moins rapidement après leur application. Le temps de contact avec la matrice est réduit, ce qui empêche ou réduit les attaques de l'enrobé par le bitume. Il faut noter que l'enrobé est mis en place à 160 °C et à cette température, le phénomène d'évaporation est accéléré.
- les produits filmogènes quant à eux créent un film entre l'acier et l'enrobé et empêchent ainsi l'adhérence du bitume aux engins. L'inconvénient avec ces produits filmogènes est qu'ils peuvent être à l'origine de dégradation de l'ouvrage à long terme s'ils restent emprisonnés dans la matrice.

Les principaux fabricants de produits d'origine végétale proposent des esters d'huiles végétales qui jouent le rôle d'anti-adhérents et de dégoudronnants. Ces produits présentent un bon pouvoir solvant du bitume et ont donc été progressivement acceptés par les industriels des travaux publics. Cependant, il est apparu sur différents chantiers des pathologies. En effet, les enrobés semblent être « attaqués » et présentent parfois sur certains chantiers une débitumisation. Il a été montré très rapidement que la cause la



plus probable de ces défauts est liée au produit anti-adhérent utilisé. En effet l'ester n'étant pas volatil, il reste présent dans la matrice bitumeuse tout en conservant son pouvoir solvant.

L'objectif industriel du projet AGRIBTP est de formuler des produits anti-adhérents du bitume à base de solvants issus d'huiles et/ou d'esters de glycérol végétaux de deuxième génération transformés et raffinés, qui ne posséderait pas de pouvoir solvant susceptible d'attaquer la structure du matériau.

L'objectif scientifique est de mieux comprendre les phénomènes d'interactions entre les nouveaux produits biosourcés développés et la matrice bitumeuse. Nous adopterons une stratégie de développement basée sur le pouvoir filmogène qui pourrait être favorisé par l'établissement de liaisons non covalentes d'une part entre les molécules amphiphiles et bolaamphiphiles et le support métallique et d'autre part entre les molécules amphiphiles et bolaamphiphiles et la matrice bitumineuse. Des propriétés d'auto-organisation sous forme de gels de molécules telles que les monoglycérides et étendues aux molécules développées dans cette thèse pourraient favoriser la protection de surfaces inorganiques métalliques ainsi que la non adhésion d'une matrice hydrophobe telle que la matrice bitumineuse.

### **I.3. Les partenaires du projet AGRIBTP**

#### **I.3.1. Les entreprises**

##### **I.3.1.1. La société LRVISION**

L'entreprise LRVISION est spécialisée dans l'ingénierie de l'esthétique des bétons, de la formulation et la production de produits de protection pour les matériaux de construction. La valeur ajoutée de ses produits réside dans le faible taux de Composés Organiques Volatils et leurs propriétés fonctionnelles. L'intérêt de LRVISION dans ce projet est l'utilisation de nouveaux solvants à faible taux de COV permettant de traiter de nouveaux types de matériaux dans le BTP et d'élargir ainsi son offre de produits. De plus, l'intérêt stratégique à long terme est l'orientation des activités de recherche et de production de la société dans le domaine de la chimie verte en toute cohérence avec ses engagements en tant que membre du Club des Entreprises Responsables du SICOVAL.

##### **I.3.1.2. La société COREVA**

Cette PME est spécialisée dans la récupération et le traitement des corps gras de deuxième génération (huiles végétales usagées ou graisses animales de conserveries) destinés à la transestérification. La société a récemment achevé un programme de développement (financé par OSEO) qui permet de récupérer et de purifier les sous-produits de la transestérification de ses clients (esters déclassés et glycérine) afin de les adresser à de nouveaux marchés (détergents, agents dénitrifiants, lubrifiants, etc.). Grâce à la réalisation du projet AGRIBTP, COREVA sera en mesure de se doter d'un outil industriel innovant capable de transformer en continu les corps gras en esters méthyliques et en glycérol. Ce nouveau procédé permettra à la société

d'intégrer totalement la filière de la transformation des corps gras et de devenir indépendant de ses clients/fournisseurs.

### **I.3.1.3. La société 6TMIC**

6TMIC est spécialisée dans l'appui opérationnel au processus d'innovation technologique et possède une forte compétence en génie des procédés. L'objectif de 6TMIC dans ce projet est de développer une activité d'ingénierie dans le domaine des corps gras en participant à la conception et à l'optimisation de nouveaux procédés industriels.

### **I.3.1.4. Le groupe Spie batignolles**

#### **I.3.1.4.1. La société Spie SCGPM**

Sa filiale **Spie SCGPM** bâtit près de 300 000 m<sup>2</sup> de voiles béton par an. Les solutions dites « écoLogiques », qui remplacent les huiles minérales de décoffrage et les solvants pétroliers des produits de cure, ne sont pas suffisamment adaptées aux contraintes du bâtiment. Spie SCGPM participe à ce projet car c'est une formidable opportunité pour le groupe de se doter de produits innovants leur permettant de se différencier par rapport aux constructeurs concurrents.

#### **I.3.1.4.2. Entreprise MALET**

L'entreprise MALET est une filiale du groupe Spie batignolles. Elle est la quatrième entreprise routière nationale avec une présence géographique sur la moitié sud de la France (de Poitiers à Nice). Filiale du groupe Spie batignolles depuis octobre 2009, l'entreprise MALET guide ses travaux de Recherche et développement dans le respect de l'environnement et la préservation des ressources naturelles. C'est à cette fin qu'elle a déposé un brevet en 2007 sur la préparation et l'utilisation de mousses bitumineuses créées à partir d'une émulsion d'huile végétale ; cette huile ayant pour fonction de remobiliser le bitume vieilli issu de fraisâts de chaussées anciennes. La société MALET projette l'exploitation de son brevet dans les meilleures conditions et l'accès à des matières premières de deuxième génération se substituant à l'huile végétale spécifiquement développée pour ses procédés.

## **I.3.2. Les laboratoires**

### **I.3.2.1. Le Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA), INRA/INP-ENSIACET**

Les recherches menées dans l'Equipe « Réactivité Chimique des Agro-Molécules – Lipochimie » du LCA s'inscrivent dans le contexte de la chimie du carbone renouvelable pour développer l'usage des ressources renouvelables dans les domaines de la chimie, des bioproduits et des néo-matériaux. Dans l'organigramme thématique de l'unité CAI, ces recherches relèvent de la thématique intitulée « T3 : Intensification de processus réactionnels impliquant des agromolécules ». Les efforts de recherche

scientifique et technologique sont orientés vers l'intensification des actes chimiques élémentaires qui régissent les réactions lipochimiques réversibles et énergivores

#### **I.3.2.2. Le Laboratoire de Génie Chimique (LGC), INP-ENSIACET**

Ce laboratoire est organisé en cinq départements de recherche : génie des interfaces et milieux divisés, Réaction-Mélange-Séparation, procédés électrochimiques, procédés systèmes industriels et bioprocédés-systèmes microbiens. C'est le département Réaction-Mélange-Séparation, qui a pour mission d'envisager la conception, l'optimisation, l'extrapolation, la conduite de nouveaux procédés de fabrication de produits, de matériaux ou d'objets, la démarche scientifique privilégiant clairement l'échelle de production et associant étroitement le procédé et l'objet. Les thèmes de recherche développés sont : l'ingénierie des réacteurs et des séparations, l'intensification des procédés, les procédés propres et dépollution, les procédés sûrs et la sécurité.

#### **I.3.2.3. Le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC), INSA-UPS**

L'équipe « conception et caractérisation des matériaux » du LMDC a pour objectif de caractériser et modéliser le comportement de bétons, de valoriser certains déchets solides (incorporation de ces déchets dans les matériaux de construction) et de développer de nouveaux produits (bétons bas pH, bas modules, etc.). Pour le développement de nouveaux matériaux, la démarche s'appuie sur la caractérisation à l'état frais et à l'état durci. Ces travaux permettent de proposer des modèles prédictifs analytiques ou numériques.

### **I.4. Structuration de travaux de thèse**

Le travail de thèse a été organisé suivant 3 objectifs. Le premier objectif se focalise sur la synthèse de molécules amphiphiles réactives qui permettront d'engendrer des molécules plus complexes constituées de deux têtes polaires séparées par un groupement espaceur hydrophobe appelées aussi molécules bolaamphiphiles.

Le deuxième objectif vise à l'utilisation de composés oléophiles à caractère hydrophile marqué pour l'obtention de structures moléculaires organisées polymorphes devant contenir et véhiculer le maximum de molécules d'eau par le biais de phases mésomorphes lamellaires, cubiques hexagonales.

Le troisième objectif consiste à impliquer ces composés réactifs dans le processus d'élaboration des produits de cure, anti-adhérents et démoulage grâce à la connaissance des propriétés qui seront mises en évidence dans le travail de thèse.

Deux têtes de série ont été choisies en fonction de leur tête polaire, le glycérol pour la première sous forme de monoundécénoate de glycérol et le diglycérol linéaire pour la seconde sous la forme de monoundécénoate de diglycérol. Le point commun entre ces deux têtes de série est la présence de l'acide undécylénique qui possède une double liaison terminale fonctionnalisable en fonction diol ou en fonction époxyde. Ces molécules de seconde génération constituent une plateforme pour la synthèse de molécules

de troisième génération qui seront obtenues par réaction de condensation entre la fonction époxyde et une amine primaire.

Ainsi les molécules de première génération sont constituées d'une tête polaire (glycérol ou diglycérol) et d'une chaîne lipophile constituée par l'acide undécylénique. Nous les considérons comme des molécules amphiphiles même si la double liaison terminale de l'acide undécylénique, qui est électrophile, constitue une seconde tête polaire qui confère aux molécules de première génération un caractère bolaamphiphile. Nous pouvons parler ici d'amphiphiles réactifs appelés « Surfmer » [25], [26] dans le cas de surfactants polymérisables. Nous utiliserons ce concept pour la création des molécules de seconde et troisième génération.

Les molécules de seconde et troisième génération constituent des molécules bolaformes. Chacune contient deux ou plusieurs têtes polaires espacées par une chaîne hydrocarbonée de 11 atomes de carbones. Dans le cas des molécules de troisième génération, une néo-tête pourra être non-ionique, ionisable et ionique.

Les questions principales de ce projet sont de proposer des molécules possédant des propriétés de rétention d'eau, d'adsorption aux interfaces liquide/solide et capables de s'auto-organiser. L'auto-organisation de ces molécules par des interactions non covalentes devrait conférer à ces molécules les performances souhaitées pour répondre aux problématiques industrielles. Ainsi les relations structures / organisations / fonctions / fonctionnalités seront explorées.

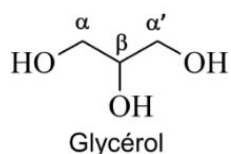
## **Chapitre II. Intensification du processus réactionnel**

Les esters partiels de glycérol et de diglycérol possèdent une structure amphiphile : une partie polaire glycérolique et une partie lipophile composée d'acides gras. Ceci leur confère la possibilité de se placer aux interfaces polaire/apolaire dans des systèmes liquide/liquide et solide/liquide. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications en alimentaire, cosmétique et pharmaceutique. En effet leur capacité à s'auto-organiser confère à ces systèmes des propriétés de solubilisation, de plastifiant, de stabilisation de systèmes gélifiés et de systèmes émulsifiés [27]. Certains esters partiels ont également démontré des propriétés biologiques antibiotiques [28] et peuvent être considérés en tant que molécules bioactives [29]. Ces molécules amphiphiles issues des ressources renouvelables représentent une alternative aux molécules d'origine fossile telles que celles issues de la chimie de l'oxyde d'éthylène, dont l'utilisation est largement répandue dans les domaines cités précédemment. Dans notre travail, nous avons mis l'accent sur deux familles d'esters partiels : les esters partiels de glycérol et d'acide undécylénique et les esters partiels de diglycérol et d'acide undécylénique.

Pour chacune de ces deux familles, nous nous sommes intéressés à la question de la réactivité des fonctions hydroxyles. En ce qui concerne les esters partiels de glycérol, la molécule de glycérol dispose de trois fonctions hydroxyles réparties de la façon suivante :

- Un site  $\alpha$  portant le OH primaire
- Un site  $\beta$  portant le OH secondaire
- Un site  $\alpha'$  portant le OH primaire

La Figure II-1 montre la structure chimique de la molécule glycérol. Miner et Dalton (1965) ont montré que les hydroxyles primaires en  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont plus réactifs que la fonction hydroxyle en  $\beta$ . Ces différents sites conditionnent la réactivité du glycérol [30].



**Figure II-1 : Structure chimique de la molécule de glycérol.**

La molécule de diglycérol linéaire est composée de trois isomères de diglycérol qui sont respectivement le  $\alpha,\alpha'$ -diglycérol, le  $\alpha,\beta'$ -diglycérol et le  $\beta,\beta'$ -diglycérol. La Figure II-2 présente les différentes structures chimiques des diglycérols linéaires. Il existe deux types de molécules de diglycérol : les diglycérols linéaires et les diglycérols cycliques [31]. Cette diversité des isomères de diglycérol est obtenue par réaction d'éthérification ou par réaction de condensation [32]–[35].

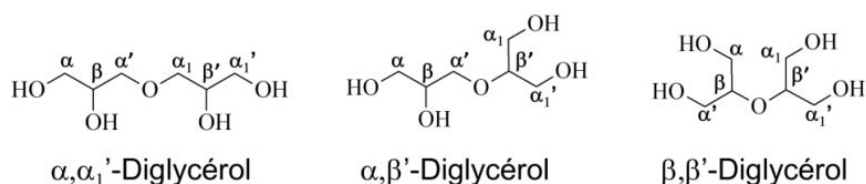


Figure II-2 : Structure chimique des molécules de diglycérols linaires.

Vu l'étude réalisée par Miner et Dalton, (1965) [30] sur la réactivité des sites hydroxyles de la molécule de glycérol, le même raisonnement peut être appliqué sur les différents isomères de diglycérol linéaire.

Le  $\alpha, \alpha_1'$ -diglycérol possède quatre fonctions hydroxyles composées de deux fonctions hydroxyles primaires  $\alpha$  et  $\alpha_1'$  et de deux fonctions hydroxyles secondaires  $\beta$  et  $\beta'$ . Les fonctions hydroxyles primaires des sites  $\alpha$  et  $\alpha_1'$  ont une réactivité équivalente et différente des fonctions hydroxyles secondaires. Comme le glycérol, les hydroxyles primaires en  $\alpha$  et  $\alpha_1'$  sont plus réactifs que les hydroxyles secondaires en sites  $\beta$  et  $\beta'$ . Les hydroxyles secondaires en  $\beta$  et  $\beta'$  sont équi-réactifs.

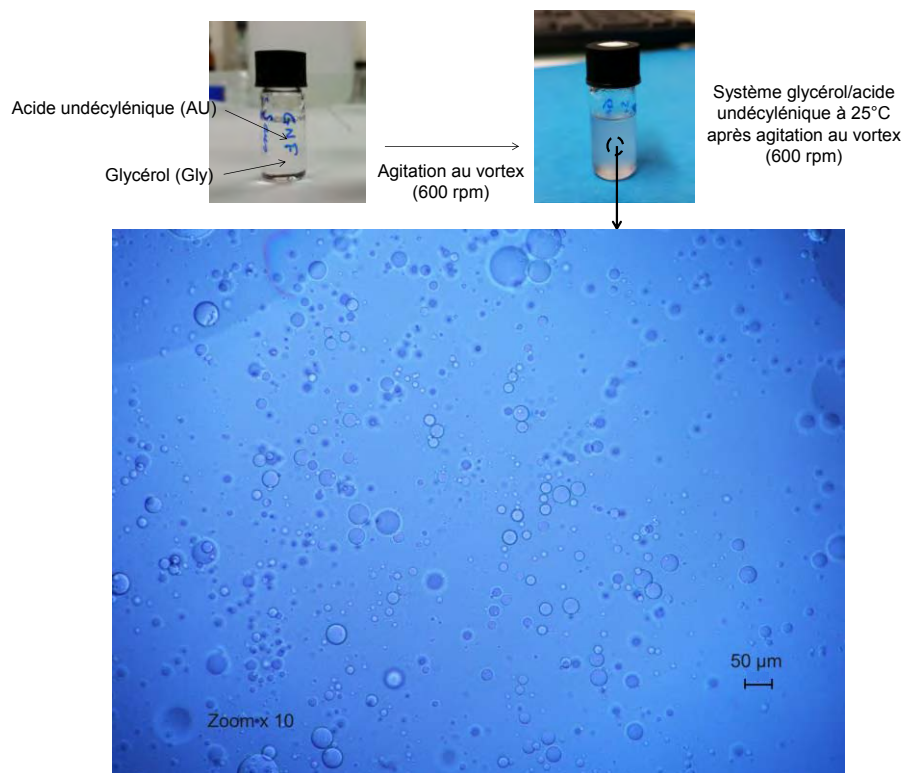
L'isomère  $\alpha, \beta'$ -diglycérol dispose aussi de quatre fonctions hydroxyles dont trois fonctions hydroxyles primaires aux sites  $\alpha$ ,  $\alpha_1$  et  $\alpha_1'$  et une fonction OH secondaire en position  $\beta$ . Comme précédemment, parmi les trois fonctions hydroxyles primaires, les OH en  $\alpha_1$  et  $\alpha_1'$  qui ont une réactivité équivalente. Ces trois fonctions hydroxyles primaires ont une réactivité supérieure à l'hydroxyle secondaire en  $\beta$ .

L'isomère  $\beta, \beta'$ -diglycérol dispose quant à lui de quatre fonctions hydroxyles primaires donc de même réactivité chimique.

Du fait de cette réactivité équivalente des OH primaires en sites  $\alpha$  et  $\alpha'$  et qui est supérieure à la réactivité du OH en site  $\beta$ , la question que nous nous sommes posée est de comprendre comment contrôler la sélectivité lors des processus de synthèse de ces esters partiels : monoester de glycérol et diester de glycérol.

Cette même question se pose également pour la synthèse des esters partiels de diglycérol. Ici se rajoute la complexité apportée par la présence des trois isomères de diglycérol linéaire.

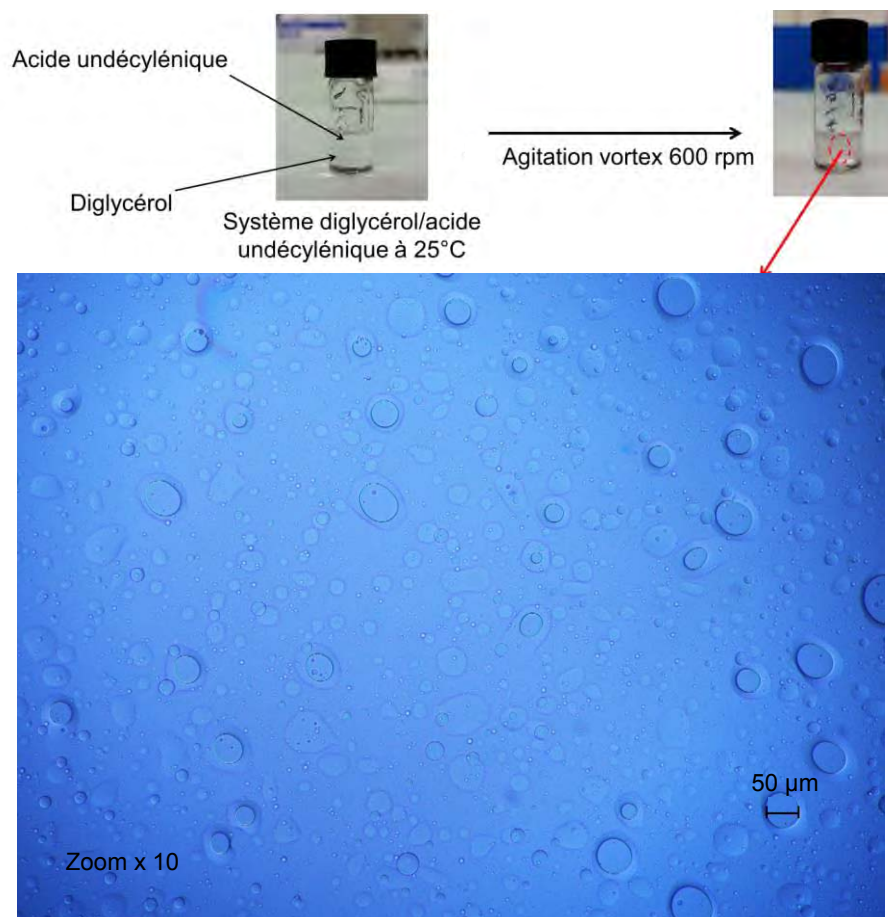
L'autre problématique est la mise en contact des réactifs. D'une part, la viscosité du glycérol (viscosité dynamique à 25 °C : 1 P a.s) entraîne un problème de transfert de matière. D'autre part, le système glycérol/acide gras est un système biphasique. Ces composés ne sont pas miscibles l'un dans l'autre. La Figure II-3 présente l'analyse en microscopie optique du système glycérol/acide undécylénique. Ce système après agitation au vortex à 600 rpm donne une émulsion avec des tailles de gouttelette inférieures à 60  $\mu\text{m}$ , qui sont très instables et se séparent en quelques minutes.



**Figure II-3 : Analyse en microscopie optique du système glycérol/acide undécylénique après agitation au vortex (600 rpm).**

D'autre part, le système diglycérol/acide undécylénique forme un système biphasique où l'acide undécylénique est dans la phase supérieure et le diglycérol dans la phase inférieure. La Figure II-4 présente l'analyse au microscope optique du système diglycérol/acide undécylénique après agitation au vortex 600 rpm. La forte viscosité du diglycérol entraîne un problème de mélange au vortex. Ce système après agitation au vortex donne une émulsion avec une dispersion d'une phase dans l'autre. Cette émulsion donne des gouttelettes de 50 µm et est instable. Elle finit par se séparer pour redonner un système biphasique.





**Figure II-4 : Analyse au microscope optique du système diglycérol/acide undécylénique après agitation au vortex (600 rpm) à 25°C.**

Pour favoriser les phénomènes de transfert de matière dans les systèmes liquide/liquide hétérogènes, le chimiste utilise souvent des solvants. Par exemple, Kumar, et al., (1989) [36] ont utilisé le mélange acétonitrile/tétrahydrofurane (75:25, v/v) dans les systèmes glycérol/acide undécylénique et les systèmes diglycérol/acide undécylénique. Le xylène a été utilisé comme solvant par Padmaja et al., (2012) [37] pour la synthèse de diundécénoate de néopentylglycol par réaction d'estérification et par Brito et al., (2014) [38] pour la synthèse de tétraundécénoate de diglycérol également par réaction d'estérification.

Dans le cadre du respect des 12 principes de la Chimie Verte, l'usage des solvants est à éviter du fait de leur dangerosité et des risques pour la santé du chimiste et de son environnement. De ce fait, dans ce chapitre, nous avons étudié la réaction d'estérification directe sans utilisation des solvants organiques. Le transfert de matière a été contrôlé par l'étude physico-chimique des systèmes réactionnels.

La mise au point analytique qui comprend la préparation de standards et leur analyse structurale est tout d'abord présentée. Ceci servira de socle pour l'étude de la réaction d'estérification du glycérol et de l'acide undécylénique, pour l'étude cinétique de la réaction et par une démarche de recherche expérimentale facteur par facteur. Elle servira aussi l'étude de la réaction d'estérification du diglycérol et de l'acide undécylénique.

## II.1. Etude et mise au point analytique des esters partiels de glycérol et des esters partiels de diglycérol de l'acide undécylénique

### II.1.1. Synthèse des esters partiels de glycérol et des esters partiels de diglycérol de l'acide undécylénique

L'obtention des standards purs des familles de l'undécénoate de glycérol et de l'undécénoate de diglycérol est réalisée pour pouvoir suivre la formation et la quantification des différents esters susceptibles d'être synthétisés à l'issue des réactions d'estérification directe du glycérol ou du diglycérol avec l'acide undécylénique.

Leur synthèse est adaptée de la procédure mise au point par Eychenne et Mouloungui (1999) [39]. Ces derniers ont réalisé l'estérification partielle de l'acide oléique avec le glycérol en mono-oléate de glycérol et en dioléate de glycérol en utilisant l'acide dodécylbenzène sulfonique (ADBS) comme catalyseur acide. L'ADBS présente la particularité de jouer le rôle de catalyseur acide et d'émulsifiant de par sa structure amphiphile.

*Les réactions ont été réalisées dans un réacteur « batch » de 250 mL chargé en acide undécylénique et en glycérol ou en acide undécylénique et en diglycérol. Le catalyseur est l'ADBS. Le montage réactionnel est équipé d'un réfrigérant, d'un dean-stark, d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre. La température de la réaction est de 120°C et la durée est de 3h. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante et lavé avec une solution saturée en NaCl afin d'éliminer le catalyseur et le glycérol ou le diglycérol en excès. Le mélange réactionnel est repris dans un minimum de chloroforme, séché avec du MgSO<sub>4</sub>, concentré à l'évaporateur rotatif et analysé en chromatographie en phase gazeuse.*

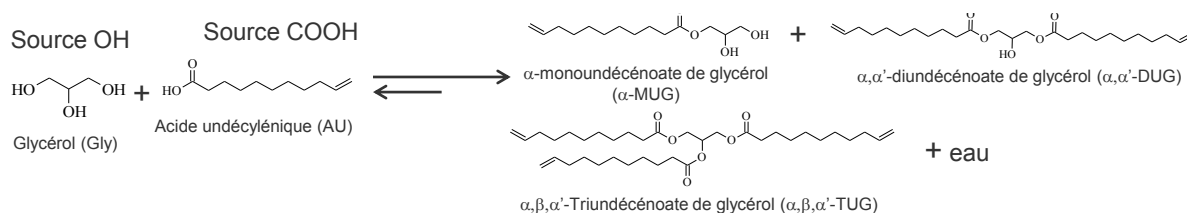


Figure II-5 : Réaction d'estérification directe entre le glycérol et l'acide undécylénique catalysée par l'acide dodécylbenzène sulfonique.

#### II.1.1.1. Analyse structurale des esters partiels de glycérol et d'acide undécylénique

La réaction d'estérification directe entre le glycérol et l'acide undécylénique catalysée par l'ADBS peut conduire à trois groupes d'esters distincts : mono-, di- et triundécénoate de glycérol. Le glycérol présente trois sites OH. Ce sont des sites accepteurs d'acyles par réaction estérification avec l'acide undécylénique. La Figure II-6 présente les structures des molécules des mono-, di- et triundécénoate de glycérol qui peuvent être obtenus lors de la réaction d'estérification. Si l'acylation du glycérol est réalisée en position  $\alpha$  ou  $\alpha'$  du glycérol, le  $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol ( $\alpha$ -MUG) ou le  $\alpha'$ -monoundécénoate de glycérol ( $\alpha'$ -

MUG) est le produit attendu. Si elle se fait en position  $\beta$  du glycérol, le  $\beta$ -monoundécénoate de glycérol ( $\beta$ -MUG) est le produit formé.

Deux types de diundécénoate de glycérol (DUG) sont possibles. En effet, si l'estérification du glycérol s'effectue sur les positions  $\alpha$  et  $\alpha'$  ou sur les positions  $\alpha$  et  $\beta$ , la formation d'esters  $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de glycérol ( $\alpha,\alpha'$ -DUG) et  $\alpha,\beta$ -diundécénoate de glycérol ( $\alpha,\beta$ -DUG) est observée. Dans le cas de l'estérification des trois sites OH du glycérol, le produit est le triundécénoate de glycérol (TUG) appelé aussi  $\alpha,\beta,\alpha'$ -triundécénoate de glycérol ( $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUG).

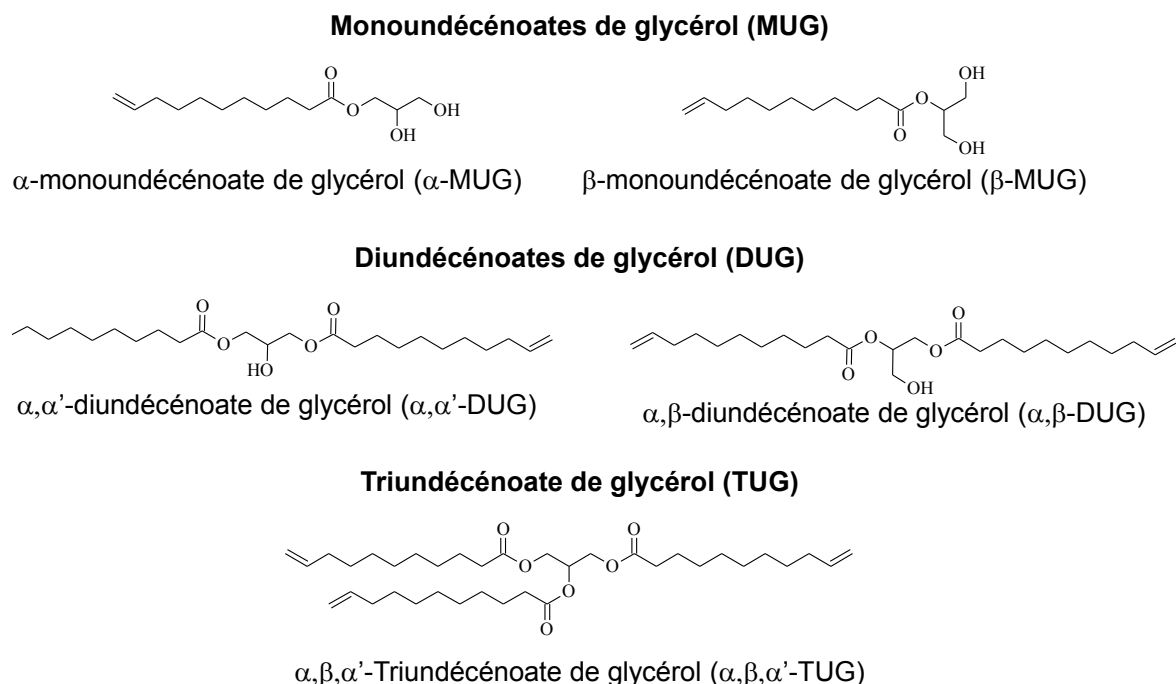


Figure II-6 : Structures chimiques des esters de glycérol et d'acide undécylénique obtenus par réaction d'estérification directe.

#### II.1.1.2. Purification des esters partiels et totaux de glycérol et de l'acide undécylénique

Il existe plusieurs méthodes de purification des esters partiels de glycérol.

##### **Purification par distillation :**

Cette méthode a été largement développée. Elle est basée sur la différence de températures de cristallisation des esters partiels à isoler. Pour mener des études de caractérisation et déterminer les propriétés physico-chimiques de chaque ester de glycérol et de chaque ester de diglycérol, il est toujours nécessaire d'effectuer des étapes de séparation ou de purification des différents constituants des mélanges réactionnels. Des méthodes de distillation moléculaire ont été développées [40]–[42]. Elles permettent l'obtention fractionnée des esters purs, mais nécessitent souvent d'atteindre de hautes températures (240°C à 300°C). Par exemple, les diesters de glycérol synthétisés à partir d'huile de tournesol hautement oléique (87,6% en acide oléique) sont obtenus par distillation avec des températures supérieures à 120°C [42]. Dans

ce cas-là, les risques de modification de la composition des esters partiels en régioisomères par transfert d'acyles sont élevés.

Il apparaît que la température est un paramètre important et qu'à une température relativement faible (23°C) proche de la température ambiante, la migration d'acyles est fortement limitée [43]–[45]. Donc des méthodes de purification rapides et à température ambiante permettent l'obtention d'échantillons de glycérides sans isomérisation induite par la méthode de purification.

#### ***Purification par recristallisation :***

Les méthodes de purification par recristallisation sont une solution. L'inconvénient est leur difficulté de mise en place lorsque les glycérides présentent des températures de cristallisation assez proches comme pour les esters partiels de glycérol et pour les esters partiels de diglycérol [46], [47].

La méthode de séparation par recristallisation, largement utilisée en chimie organique, est celle qui permet de préserver au mieux les structures des esters de glycérol [36], [48]. Nous l'avons choisie pour étudier la composition des esters de glycérol et d'acide undécylénique et des esters de diglycérol et d'acide undécylénique à partir de leur milieu réactionnel très complexe. D'autres types de monoglycérides comme le monopalmitate de glycérol, le monolaurate de glycérol, le monomyristate de glycérol, le monostérate de glycérol et le monooléate de glycérol ont été isolés par cette méthode [49]. Ces techniques ont été expérimentées sans succès car les températures de cristallisation des esters partiels sont très proches. En effet, nous avons chauffé le système esters de glycérol dans les solvants tels que le cyclohexane, l'acétate d'éthyle et le chloroforme jusqu'à température d'ébullition des différents solvants. Puis, nous avons laissé refroidir jusqu'à 0°C à l'aide d'un bain de glace pendant 4h. Nous n'avons pas obtenu des cristaux mais plutôt une pâte visqueuse. Après analyse en CPG, cette pâte a la même composition molaire en esters de glycérol que le mélange de départ. Il nous a été impossible d'obtenir rapidement des fractions pures en un seul ester partiel. La séparation des esters de glycérol par recristallisation n'est pas possible. De plus, cette technique de purification peut aussi modifier la composition molaire des différents esters par des réactions de transfert d'acyles.

#### ***Purification par chromatographie sur gel de silice :***

La purification des esters partiels de glycérol peut également être réalisée par chromatographie sur gel de silice. C'est une méthode de séparation physique des constituants d'un mélange. Elle est basée sur les différences d'affinité des molécules à l'égard de deux phases, stationnaire et mobile. *Eychenne et Mouloungui*, (1999) [39] ont réussi à séparer les différents glycérides issus de la réaction d'estérification entre le glycérol et l'acide oléique à l'aide d'un éluant constitué d'hexane/éther diéthylique/acide formique (65:35:0,04). *Kumar, et al.*, (1989) [36] ont purifié le monoundécénoate de glycérol sur gel de silice en utilisant une succession d'éluant : élution préliminaire avec un mélange *n*-hexane/éther diéthylique (50 :50, v/v) pour éluer l'acide undécylénique résiduel, puis une élution avec un mélange constitué de benzène/éther diéthylique/acétate éthyle (60:25:15, v/v/v) pour obtenir successivement le monoundécénoate de glycérol puis le diundécénoate de glycérol. Nous avons exclu ce système à cause de l'utilisation de benzène. *Godtfredsen et al.*, (1974) [50], dans un brevet ont séparé des esters aminocyloxyméthyle de pénicillines par

chromatographie sur gel de silice en utilisant le mélange acétate d'éthyle/cyclohexane (v/v) comme éluant. Ce système permet de séparer les molécules comportant des fonctions esters de polarité différente dans un même mélange. C'est ce système d'élution que nous avons choisi d'exploiter pour séparer les différents esters partiels d'undécénoate de glycérol.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux méthodes : la chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie colonne sur gel de silice. Ces deux méthodes reposent sur le même principe de séparation des différentes molécules.

### **Séparation par chromatographie sur couche mince (CCM) :**

#### *Révélation des plaques CCM :*

Les esters de glycérol n'absorbent pas dans le domaine du visible et très peu en UV comme le montre la Figure II-6. Les lampes UV dédiées à la révélation des plaques CCM à 254 nm ou 365 nm ne peuvent être utilisées car le monoundécénoate adsorbe la lumière en dessous de 240 nm. La Figure II-7 montre le spectre UV-Vis du MUG entre 600 nm et 190 nm. Le MUG absorbe à 223 nm.

Les plaques de chromatographie sur couche mince (CCM) sont révélées à l'aide d'une solution de permanganate de potassium.

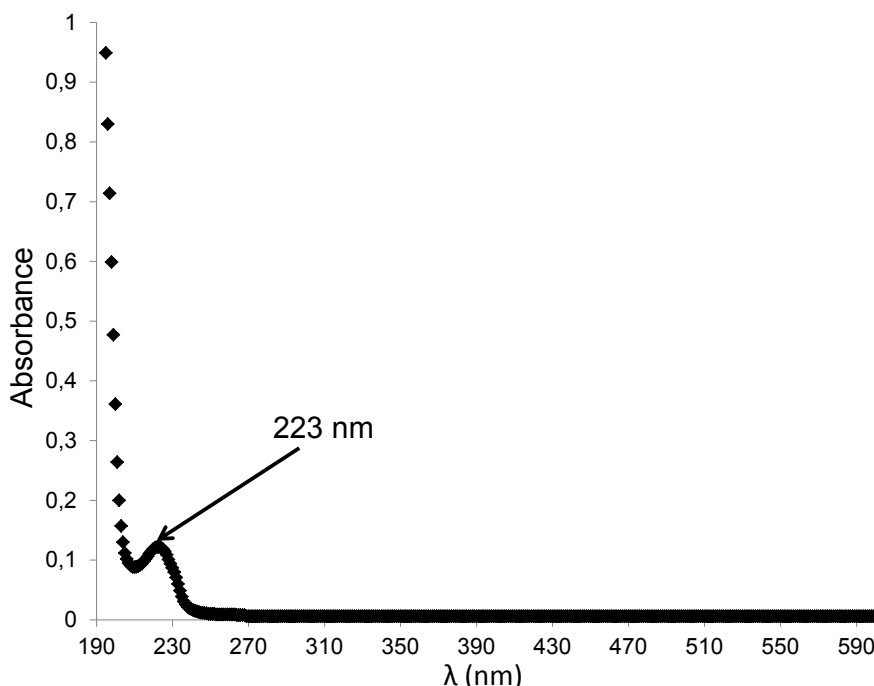
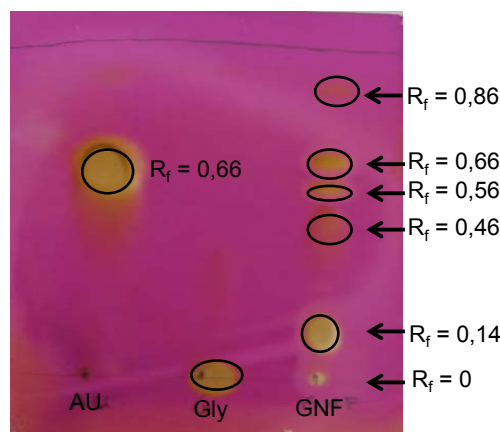


Figure II-7 : Spectre UV-Vis du monoundécénoate de glycérol (MUG) à 0,263 mmol/L.

#### **Mise au point de l'élution :**

L'éluant mis au point par Eychenne et Mouloungui, (1999) [39] n'a pas permis la bonne séparation des différents esters partiels. De ce fait, nous avons cherché à mettre au point un éluant efficace constitué du système acétate d'éthyle/cyclohexane (40/60, v/v). La Figure II-8 montre la séparation des molécules par

CCM obtenue après élution avec le mélange acétate d'éthyle/cyclohexane (40/60, v/v). Les esters partiels de l'acide undécylénique et totaux de glycérol sont parfaitement séparés.



**Figure II-8 : Séparation par chromatographie sur couche mince des esters partiels et totaux, du glycérol et de l'acide undécylénique (éluant : acétate d'éthyle / cyclohexane = 40 :60, v/v). AU : acide undécylénique, Gly : glycérol et GNF : mélange réactionnel.  $R_f$  est le rapport frontal.**

Le Tableau II-1 rapporte les rapports frontaux ( $R_f$ ) de chaque ester de glycérol, de l'acide undécylénique, du glycérol ainsi que leurs masses molaires et leurs LogP. Le LogP est une mesure de la solubilité différentielle de composés chimiques dans deux solvants : l'octanol et l'eau (coefficient de partage octanol/eau). Le LogP est égal au Logarithme du rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau.  $\text{LogP} = \text{Log}(C_{\text{oct}}/C_{\text{eau}})$ . Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule. En effet, si le LogP est positif et très élevé, cela exprime le fait que la molécule considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Un LogP nul signifie que la molécule est aussi soluble dans un solvant que dans l'autre. Le LogP est un paramètre pour comprendre les différences de migration des différents composés lors de l'élution en CCM. Le glycérol qui est la molécule plus polaire ( $\text{LogP} = -1,64$ ) est celle qui ne migre pas et présente un rapport frontal de 0. Les autres constituants migrent en fonction de leur LogP respectifs. Ainsi, plus le LogP des esters est élevé, plus leur rapport frontal l'est aussi. L'ordre d'élution est le suivant : Monoundécénoate de glycérol (MUG,  $R_f = 0,14$ ), Diundécénoate de glycérol (DUG,  $R_f = 0,52$ ), Triundécénoate de glycérol (TUG,  $R_f = 0,86$ ).

Molécules	Masse molaire (g/mol)	Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol)	Log P	Rapport frontal ( $R_f$ )
Monoundécénoate de glycérol (MUG)	258,35	253,6*	3,13*	0,14
Diundécénoate de glycérol (DUG)	424,61	436,0*	8,40*	0,52
Triundécénoate de glycérol (TUG)	590,87	617,8*	13,24*	0,86
Acide undécylénique (AU)	184,28	201,7*	4,09*	0,66
Glycérol (Gly)	92,09	71,2*	- 1,64*	0

**Tableau II-1 : Rapports frontaux des esters partiels et totaux de l'acide undécylénique et du glycérol, le volume molaire et le Log(P) sont calculés à l'aide du Logiciel \*HSPiP 4.1.06.**

L'analyse qualitative par CCM du mélange réactionnel a permis de mettre en évidence la présence de différentes molécules qui sont caractérisées par des rapports frontaux bien distincts du composé polaire au plus polaire :  $R_f = 0,86$ ,  $R_f = 0,66$ ,  $R_f = 0,52$ ,  $R_f = 0,14$  et  $R_f = 0$ . Après séparation sur colonne de gel de silice, l'analyse CCM constituera un contrôle et les analyses structurales permettront d'attribuer chaque  $R_f$  à une structure moléculaire. Les constituants de  $R_f = 0,66$  et  $R_f = 0$  sont respectivement l'acide undécylénique et le glycérol résiduel identifiés en utilisant un standard.

Ainsi tous les composés séparés par CCM ont été identifiés en utilisant les molécules standards préparées par nos soins. La Figure II-9 montre la dépendance des rapports frontaux CCM vis-à-vis des LogP.

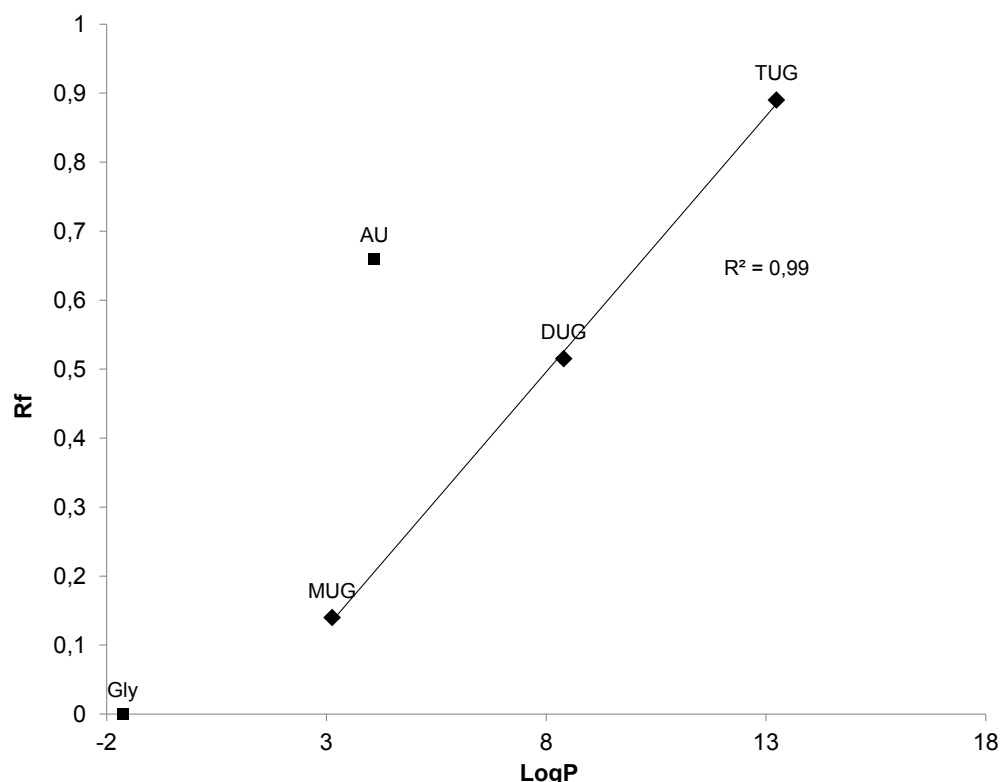


Figure II-9 : Rapports frontaux d'élution en fonction du LogP. Le Log(P) est calculé à l'aide du Logiciel \*HSPiP 4.1.06.

#### **Séparation par chromatographie sur colonne de gel de silice :**

L'éluant constitué de cyclohexane et d'acétate d'éthyle permet d'éluer séquentiellement les molécules apolaires et polaires. Pour se faire, il suffit d'utiliser des rapports AcOEt/cyclohexane variés et adéquats. L'éluant constitué de cyclohexane pur permet d'isoler l'acide undécylénique résiduel et le triundécénoate de glycérol. L'éluant AcOEt/cyclohexane 15/85 (v/v) permet d'obtenir le diundécénoate de glycérol. Puis l'éluant AcOEt/cyclohexane : 40/60 en volume fournit exclusivement le monoundécénoate de glycérol. Par exemple pour traiter un brut réactionnel de 20g afin d'obtenir le monoundécénoate de glycérol pur, il faut 3 litres du mélange AcOEt/cyclohexane (20/80, v/v) pour éliminer totalement le triundécénoate de glycérol, l'acide undécylénique résiduel et le diundécénoate de glycérol. 2 litres de mélange à 40% d'acétate d'éthyle dans du cyclohexane pour commencer à éluer et collecter le monoundécénoate de glycérol. 2 litres à 60% d'acétate d'éthyle dans du cyclohexane permet d'augmenter la vitesse d'élution et collecter le reste de MUG



encore contenu dans la colonne chromatographique. Ces différents éluants constitués par le mélange d'AcOEt/cyclohexane permettent de collecter des monoundécénoates de glycérol quasi purs et l'acide undécylénique recyclable.

Le Tableau II-2 donne la pureté obtenue des esters de glycérol d'acide undécylénique.

molécule	Pureté CPG
Monoundécénoate de glycérol (MUG)	98%
Diundécénoate de glycérol (DUG)	93%
Triundécénoate de glycérol (TUG)	90%

Tableau II-2 : Pureté des esters de glycérol d'acide undécylénique. Paramètres d'analyse voir la partie V.4.1 du Chapitre V.

### II.1.1.3. Caractérisation des structures chimiques des esters partiels et totaux de l'acide undécylénique et de glycérol

#### II.1.1.3.1. Analyse structurale du glycérol (Gly, $R_f = 0$ )

La structure chimique du glycérol a été découverte par Carl Wilhelm Scheele en 1783. C'est un liquide incolore, visqueux et inodore au goût sucré et non toxique possédant trois hydroxyles correspondant à trois fonctions alcool responsables de sa solubilité dans l'eau et de sa nature hygroscopique et de son pouvoir humectant et rétenteur d'eau.

#### **Analyse par spectroscopie RMN $^1H$ :**

La Figure II-10 présente la RMN du proton du glycérol dans du méthanol deutéré. Ce spectre RMN montre deux types de protons. Un doublet entre 3,66 – 3,74 ppm correspond au proton en position  $\beta$  et un triplet entre 3,56 – 3,66 ppm correspond aux protons en position  $\alpha$  et  $\alpha'$ .



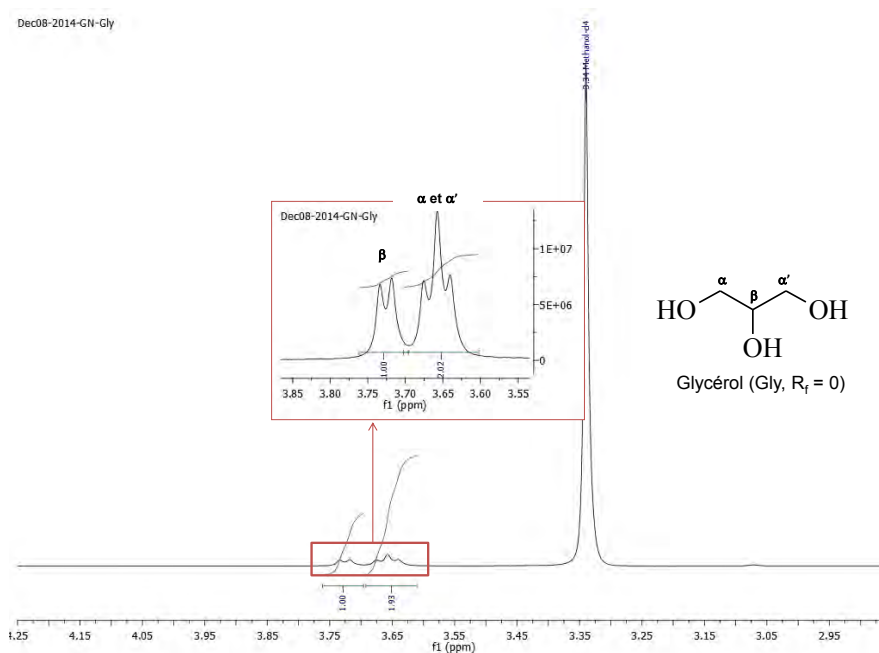


Figure II-10 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du glycérol dans du méthanol deutéré.

### Analyse par spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ :

La Figure II-11 montre les spectres RMN du carbone 13 et du DEPT-135 du glycérol dans du méthanol deutéré. Les spectres RMN du carbone 13 et du DEPT-135 permettent d'identifier deux types de carbone : Le déplacement chimique à 73,97 ppm correspond au carbone du CH en position  $\beta$  portant l'hydroxyle secondaire du glycérol et le déplacement chimique à 64,46 ppm correspond aux deux carbones dus aux deux CH<sub>2</sub> aux positions  $\alpha$  et  $\alpha'$  portant les hydroxyles primaires du glycérol. Ce spectre RMN du carbone 13 du glycérol permettra de suivre les modifications de l'environnement magnétique apportées à cette molécule tout au long des modifications chimiques.

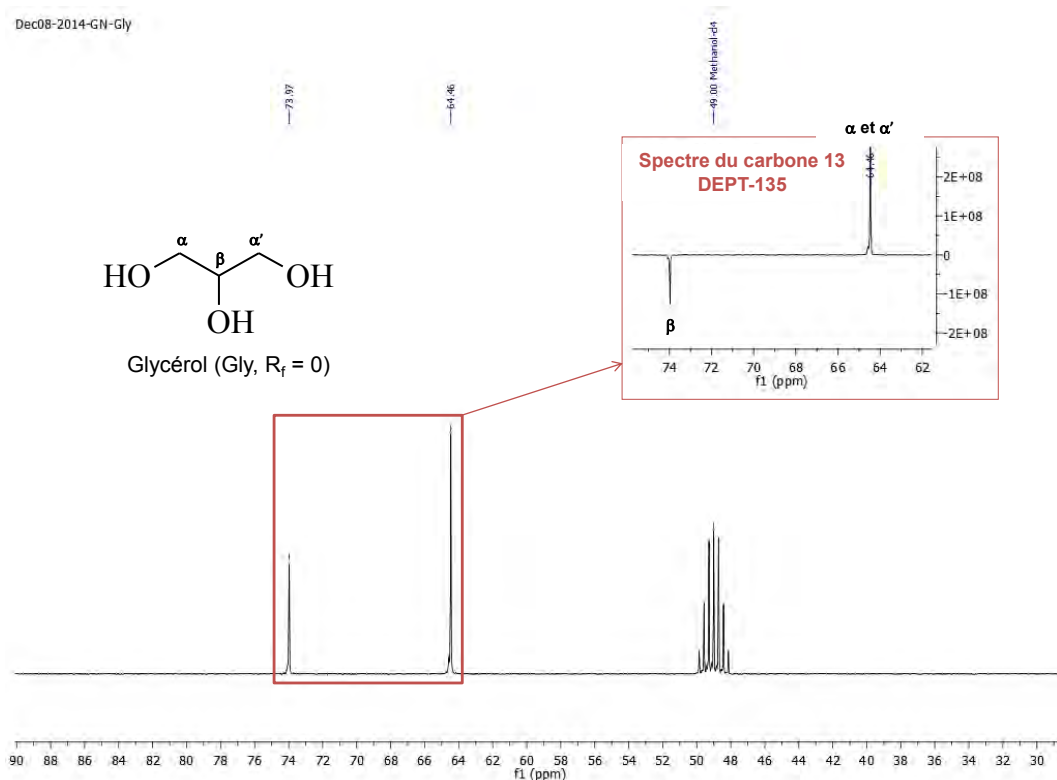


Figure II-11 : Analyse RMN  $^{13}\text{C}$  du glycérol dans du méthanol deutéré.

#### II.1.1.3.2. Analyse structurale de l'acide undécylénique (AU, $R_f = 0,66$ )

L'acide undécylénique est une molécule biosourcée obtenu à partir du fractionnement de l'huile de ricin [51]. C'est une molécule plateforme très intéressante. En effet, cette molécule dispose de deux fonctions réactives, d'une part la fonction acide carboxylique et d'autre part la fonction alcène terminale. Cette bifonctionnalité et son nombre de carbone impair (11 atomes de carbone) rendent cet acide gras unique. L'acide undécylénique constitue notre réactif de départ pour synthétiser les esters partiels et totaux de l'acide undécylénique et du glycérol. Pour suivre et déterminer les structures des molécules qui seront formées, nous avons analysé et déterminé les déplacements chimiques des protons et des carbones de cette molécule.

#### **Analyse par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ :**

La Figure II-12 montre le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'acide undécylénique dans du chloroforme deutéré. Le multiplet entre 1,20 – 1,45 ppm correspond aux dix protons portés par les carbones 4 à 8. Le doublet de triplet entre 1,55 – 1,70 ppm correspond aux deux protons en position 3. Le doublet de triplet entre 1,95 et 2,10 ppm correspond aux deux protons en position 9 et le triplet entre 2,25 et 2,40 ppm correspond aux deux protons en position 2. Les protons de la double liaison terminale sont plus déblindés. Ils raisonnent entre 4,85 et 5,02 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en position 10 et entre 5,71 et 5,89 pour le  $\text{CH}$  en position 11.

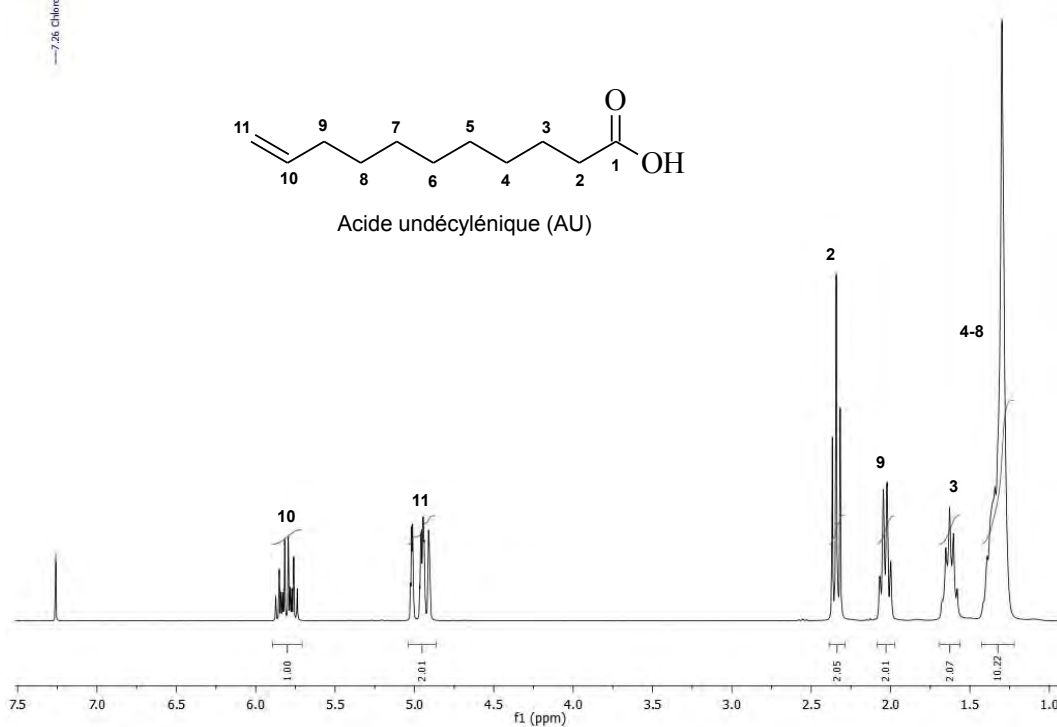


Figure II-12 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  de l'acide undécylénique dans du chloroforme deutéré.

### Analyse par spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ :

Deux groupes de carbone sont présents : D'une part les carbones correspondant au carbonyle de la fonction acide carboxylique à 181,16 ppm et les deux carbones de la fonction alcène, respectivement le carbone du CH à 139,70 ppm et le carbone du CH<sub>2</sub> à 114,53 ppm. D'autre part, les carbones compris entre 24,46 ppm et 33,96 ppm correspondent aux carbones des positions 2 à 9.

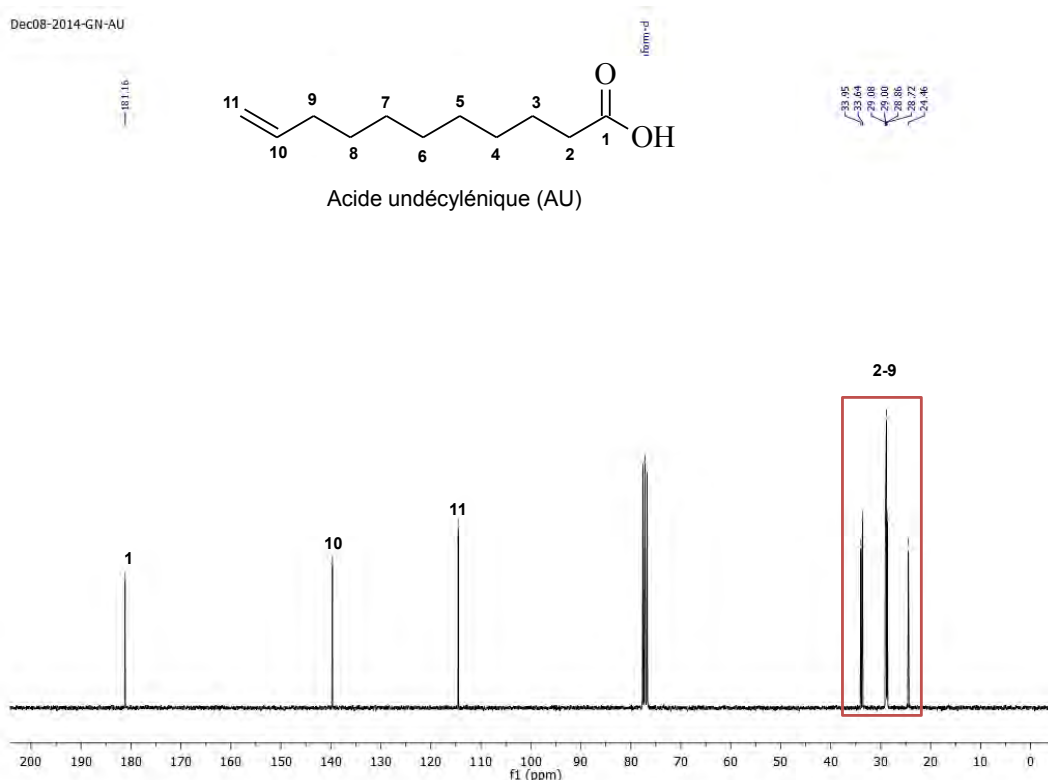


Figure II-13 : Analyse RMN  $^{13}\text{C}$  de l'acide undécylénique dans du chloroforme deutéré.

#### II.1.1.3.3. Analyse structurale du monoundécénoate de glycérol (MUG, $R_f = 0,14$ )

L'échantillon de monoundécénoate de glycérol obtenu par chromatographie sur gel de silice peut être : soit l' $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol ( $\alpha$ -MUG) ou soit le  $\beta$ -monoundécénoate de glycérol ( $\beta$ -MUG) ou un mélange des deux régioisomères. Les analyses suivantes vont nous permettre de trancher sur l'une des trois possibilités structurales de cet ester partiel.

##### **Analyse par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ :**

Sur le spectre présenté sur la Figure II-14, les protons en positions  $\alpha$  et  $\alpha'$  du glycérol libre ont un déplacement chimique compris entre 3,87 et 3,98 ppm. Les protons en position  $\alpha$  du glycérol estérifié ont un déplacement chimique de 4,07 à 4,25 ppm. Ces protons sont plus déblindés que le proton en position  $\beta$  du glycérol estérifié en position  $\alpha$  (3,87 - 3,98 ppm). Ainsi, les deux protons en  $\alpha'$  non estérifié du glycérol du  $\alpha$ -MUG donnent un multiplet entre 3,54 et 3,75 ppm. A la suite de l'estérification du site hydroxyle en position  $\alpha$  du glycérol, les deux protons du carbone du méthylène en  $\alpha$  deviennent plus déblindés que les protons en  $\alpha'$  et leur déplacement chimique passe de 3,6 ppm à des déplacements chimiques compris entre 4,03 ppm et 4,18 ppm. Aussi, on observe une grande différence de déplacement chimique entre les protons en  $\alpha$  en position estérifiée et les protons en position  $\alpha'$  du site OH non estérifié. Le fort déblindage des protons en  $\alpha$  en position estérifiée est dû à la fonction ester qui joue le rôle d'un groupement électroattracteur. Il délocalise les électrons en les attirant vers le champ magnétique et par conséquent, il est déblindé. Ainsi, la RMN confirme bien la structure proposée. Ce spectre est caractéristique de l' $\alpha$ -MUG.

En approfondissant l'analyse du spectre de la Figure II-14, des déplacements chimiques sont caractéristiques de protons du  $\beta$ -MUG. Le doublet entre 3,80 et 3,85 ppm correspond aux quatre protons aux positions  $\alpha$  et  $\alpha'$  du  $\beta$ -MUG. L'acide undécylénique est estérifié en position  $\beta$  du glycérol. Ce doublet a aussi été identifié dans la littérature lors de l'étude de la migration du groupement acyle aboutissant à la formation du 2-monoacylglycérols de l'huile de soja par RMN du proton [43].

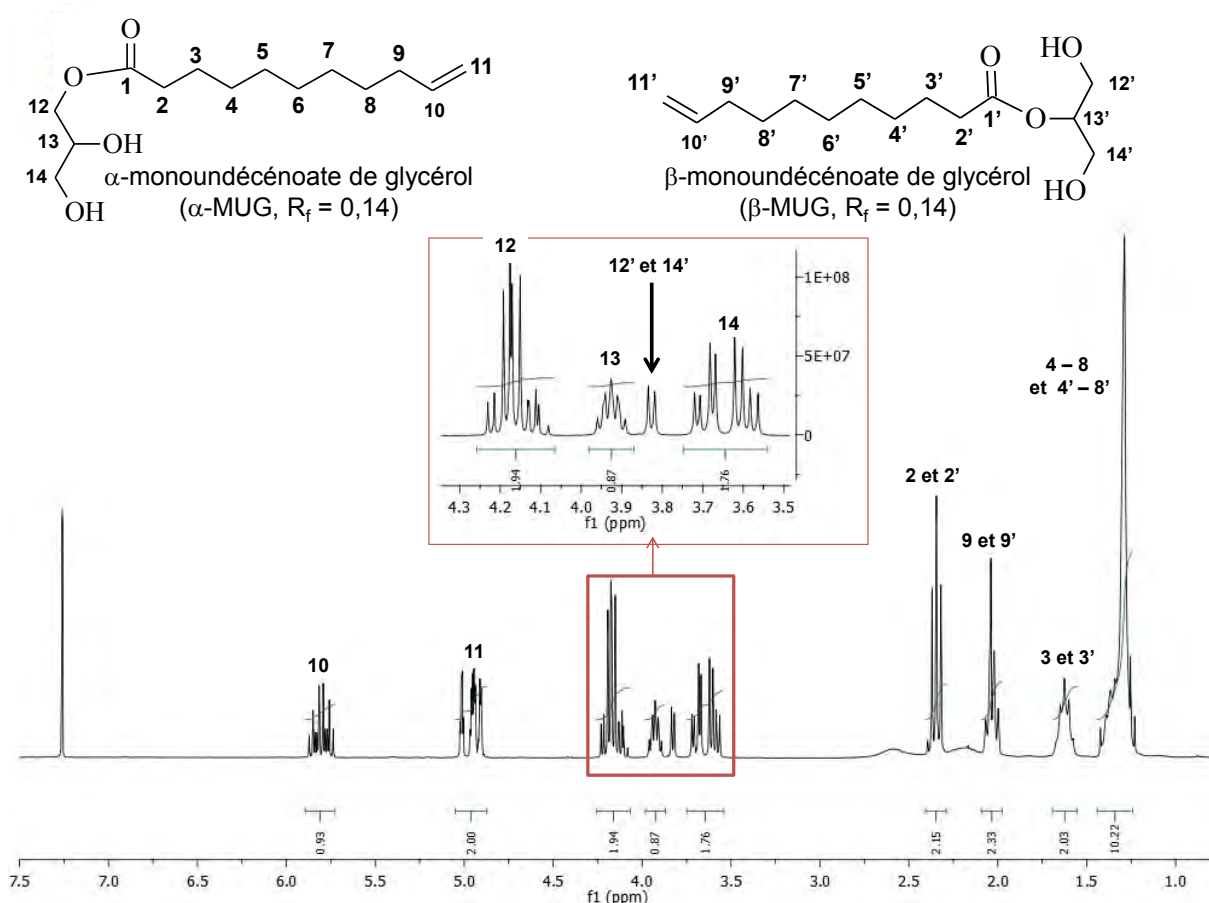


Figure II-14 : Spectre RMN du proton du monoundécénoate de glycérol dans du chloroforme deutéré.

Il est alors possible de quantifier les proportions de chaque forme  $\alpha$  et  $\beta$  du monoundécénoate de glycérol en utilisant les équations II-1 et II-2.

$$\% \alpha\text{-MUG} = \frac{\text{intégrale du proton H13}}{\text{intégrale du proton H13} + \text{intégrale du proton H 13'}} \quad \text{équation II-1}$$

$$\% \beta\text{-MUG} = \frac{\text{intégrale de proton en H13'}}{\text{intégrale du proton H13} + \text{intégrale du proton H 13'}} \quad \text{équation II-2}$$

Les équations II-1 et II-2 prennent en compte les aires des pics des déplacements chimiques correspondant aux quatre protons des deux  $\text{CH}_2$  aux positions 12' et 14' ( $\text{H}_{12'}$  et  $\text{H}_{14'}$ ) caractéristiques de la forme  $\beta$ -MUG et l'aire du pic du déplacement chimique du proton en position 13 du  $\alpha$ -MUG.

Dans l'échantillon purifié, la forme  $\beta$ -MUG représente 7,64% du monoundécénoate de glycérol. La forme  $\alpha$  représente 92,34%. La teneur de  $\beta$ -MUG est notable car elle peut avoir une influence sur les propriétés physico-chimiques du monoundécénoate de glycérol.

### Analyse par spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ :

Sur la Figure II-15, les trois carbones donnant des déplacements chimiques à 70,62 ppm, 65,52 ppm et 63,70 ppm correspondent respectivement aux carbones aux positions 13 du glycérol estérifié, 12 du glycérol non estérifié et 14 du glycérol portant la fonction hydroxyle non estérifié. Le déplacement chimique à 174,68 ppm correspond au carbone du carbonyle des fonctions esters et les deux carbones de la fonction vinyliques sont caractérisés par des déplacements à 114,54 ppm (C du  $\text{CH}_2$  en position 11) et 139,50 ppm (C du CH en position 10). Les carbones des deux  $\text{CH}_2$  du  $\beta$ -MUG aux positions 12' et 14' apparaissent à 62,5 ppm.

La RMN du carbone DEP-135 (Figure II-15) vient en appui à la RMN du carbone 13. Elle permet de mettre en évidence le type de carbone présent dans la molécule. En effet, elle permet de distinguer le carbone du CH qui est blindé et les carbones du  $\text{CH}_2$  et du  $\text{CH}_3$  qui sont déblindés. La Figure II-15 montre la RMN du carbone DEP-135. Sur ce spectre nous avons les deux carbones orientés vers le haut correspondant respectivement le carbone du  $\text{CH}_2\text{-OH}$  non estérifié à 63,70 ppm en position  $\alpha'$  et le carbone du  $\text{CH}_2$  estérifié à 65,52 ppm en position  $\alpha$ . Le pic du carbone orienté vers le bas correspond au carbone du  $\text{CH-OH}$  non estérifié de la tête glycérol. Nous retrouvons aussi tous les autres carbones correspondant aux carbones de la chaîne undécylénique. Il montre aussi la présence des carbones du glycérol de la forme  $\beta$ -MUG aux positions 12' et 14' apparaissent à 62,5 ppm.

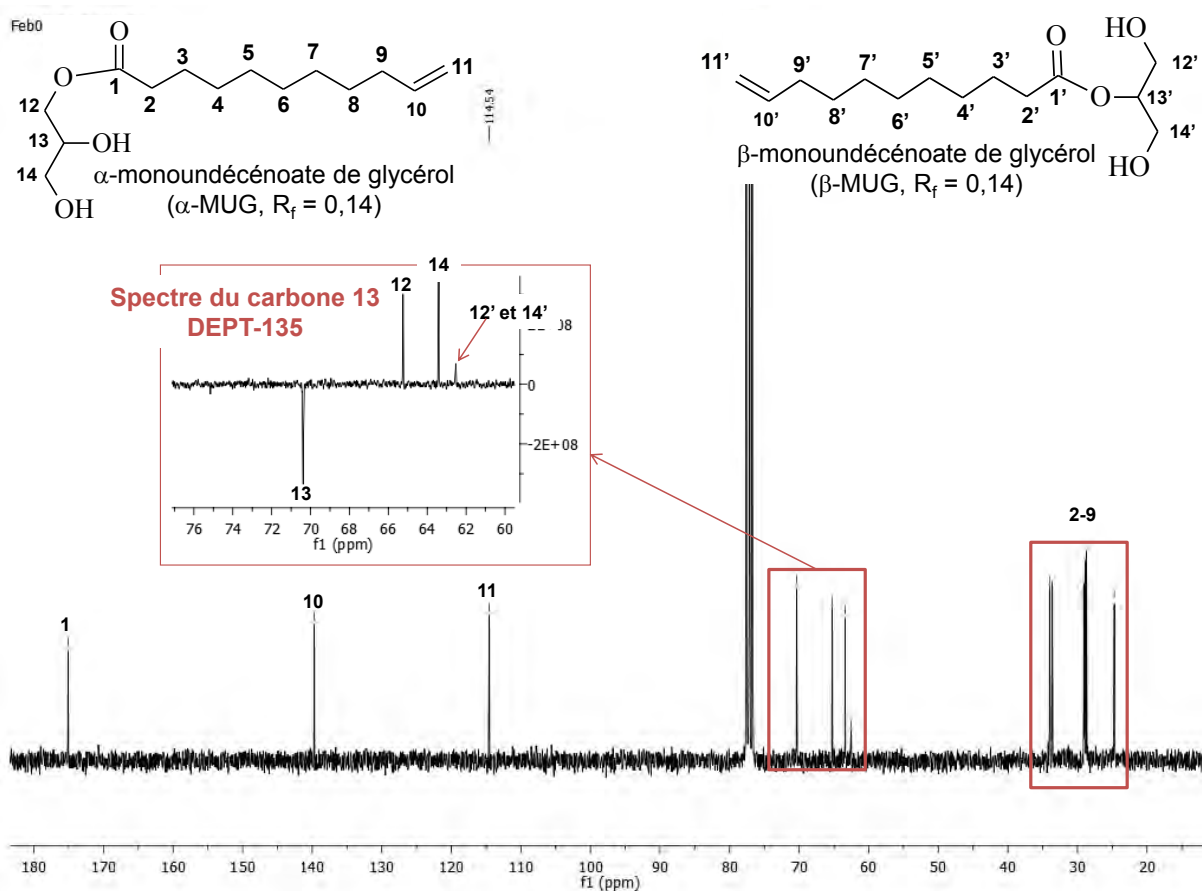


Figure II-15 : Analyse RMN du carbone 13 et carbone 13 DEPT-135 (encadré orange) dans du chloroforme deutéré du MUG.

### Analyse du monoundécénoate de glycérol par spectroscopie de masse :

La Figure II-16 montre le spectromètre de masse de la molécule dont le  $R_f = 0,14$ . Cette méthode ne nous a pas permis de différencier les deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  du monoundécénoate de glycérol. Le monoundécénoate de glycérol a pour formule brute :  $C_{14}H_{26}O_4$  et une masse molaire de 258,35 g/mol. Le pic  $m/z = 259,19$  correspond à la masse molaire de la molécule ionisée  $[C_{14}H_{27}O_4]^+$ . Le pic  $m/z = 241,18$  ( $[C_{14}H_{25}O_3]^+$ ) correspond à la perte d'une molécule d'eau du MUG. Le pic  $m/z = 185,15$  correspond à la molécule de formule brute  $[C_{11}H_{21}O_2]^+$ . La perte d'une molécule d'eau par cette molécule nous donne le pic à 167,14 de formule brute  $[C_{11}H_{19}O]^+$ . Le pic  $m/z = 149,13$  correspond à la perte d'une molécule d'eau par  $[C_{11}H_{19}O]^+$ , donc on a  $[C_{11}H_{17}]^+$ . Cette analyse confirme la structure de MUG.

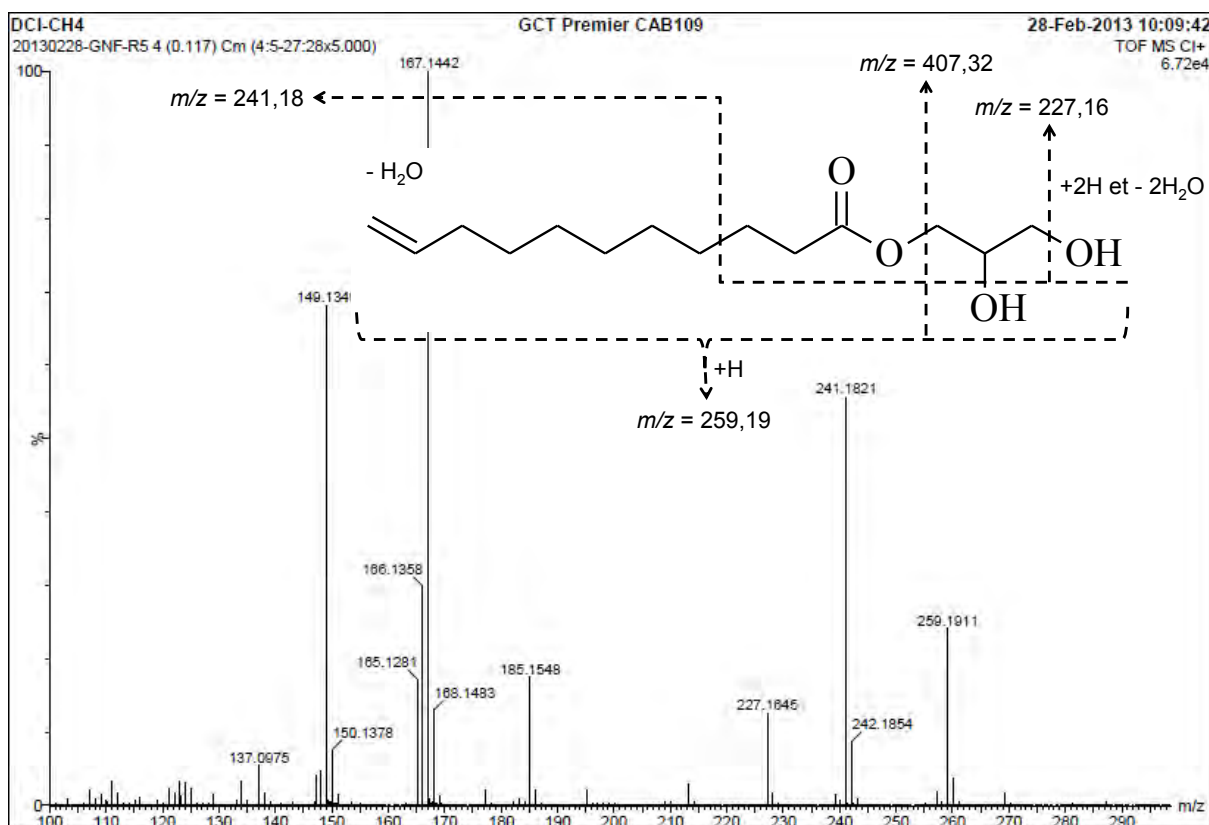


Figure II-16 : Spectre de masse du monoundécénoate de glycérol.

### Analyse par spectroscopie infra-rouge :

La structure du MUG est aussi confirmée par analyse infra-rouge. En effet, les pics à  $1642,0\text{ cm}^{-1}$  et à  $3081,0\text{ cm}^{-1}$  montrent la vibration d'élongation de la liaison C-C et de la liaison C-H de la double liaison de la chaîne undécylénique. Le pic à  $1731,34\text{ cm}^{-1}$  est dû à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester. Cette bande montre l'estérification du glycérol et la large bande pic à  $3316,80\text{ cm}^{-1}$  montre la présence d'une forte vibration d'élongation de la liaison O-H des hydroxyles libres du glycérol monoestérifié. Ce résultat est en accord avec la RMN et la spectrométrie de masse.

### Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique ou ATG est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon par rapport à une référence en fonction du temps, pour une gamme de température donnée. La Figure II-17 montre le thermogramme obtenu du MUG. Sur ce thermogramme, nous observons une légère perte de masse du MUG de 0,96% à 100°C qui correspond à la perte d'eau de la molécule. Puis nous avons une perte de masse importante de 58,20% de 165°C à 300°C. À 380°C, 87,4% du MUG est dégradé soit 28,24% de perte de masse en MUG de plus par rapport à 300°C. La dégradation totale du MUG est effective à partir de 500°C. Le MUG est stable jusqu'à 165°C.

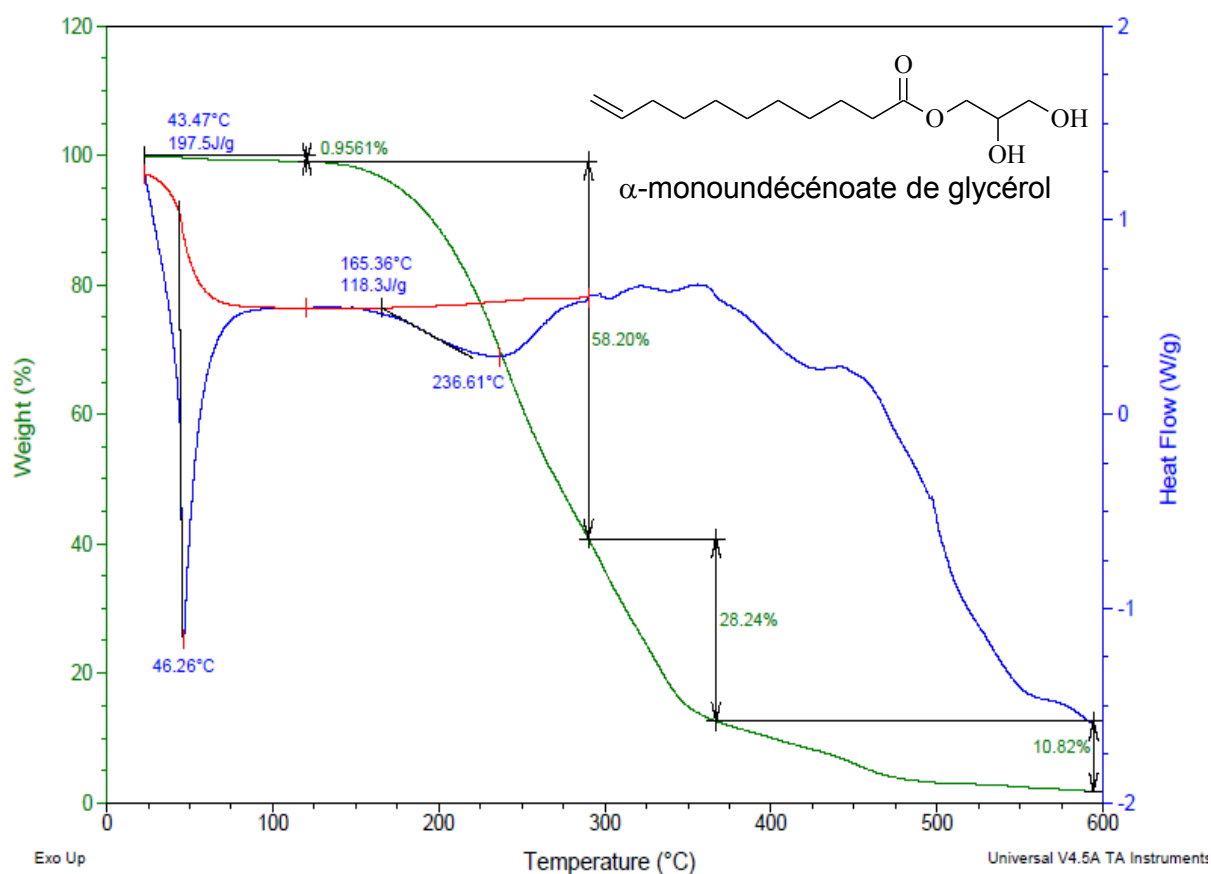


Figure II-17 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du MUG.

#### II.1.1.3.4. Analyse structurale du diundécénoate de glycérol (DUG, Rf = 0,52)

Cet échantillon de diundécénoate de glycérol obtenu par chromatographie sur gel de silice peut être représenté soit par l' $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de glycérol ( $\alpha,\alpha'$ -DUG) ou par l' $\alpha,\beta$ -diundécénoate de glycérol ( $\alpha,\beta$ -DUG) ou les deux formes d'isomères.



### Analyse par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ :

Sur le spectre de la Figure II-18, le multiplet compris entre 4,0 ppm et 4,35 ppm correspond aux cinq protons en position 12, 13 et 14 du diester de glycérol. En effet, la disparition du multiplet compris entre 3,54 - 3,75 ppm correspondant aux deux protons en position 14 du glycérol non estérifiés du  $\alpha$ -MUG et la disparition du multiplet compris entre 3,87 - 3,98 ppm correspondant au proton en position 13 du glycérol non estérifiés du  $\alpha$ -MUG et l'augmentation l'intensité du multiplet entre 4 ppm et 4,4 ppm montre que le glycérol a été diestérifié aux positions 12 et 14. Ce résultat est conforté par le fait que le multiplet sort exactement aux mêmes déplacements chimiques que les deux protons en position 12 du  $\alpha$ -MUG. Cette analyse montre aussi la présence de la forme  $\alpha,\beta$ -DUG dans le produit isolé. En effet, le multiplet entre 5,04 ppm et 5,12 ppm correspond au proton du CH en position 13' du glycérol estérifié aux positions 12' et 13'. Le fort déblindage de ce proton entre 5,04 ppm et 5,12 ppm est dû aux deux fonctions esters du  $\alpha,\beta$ -DUG. La présence de l'isomère  $\alpha,\beta$ -DUG a été aussi identifiée par le doublet entre 3,69 ppm et 3,75 ppm correspondant aux deux protons du  $\text{CH}_2$  en position 14' du  $\alpha,\beta$ -DUG. Ces deux pics caractéristiques à la molécule  $\alpha,\beta$ -DUG ont aussi été identifiés et confirmés par *Hatzakis et al.*, (2011) [52].

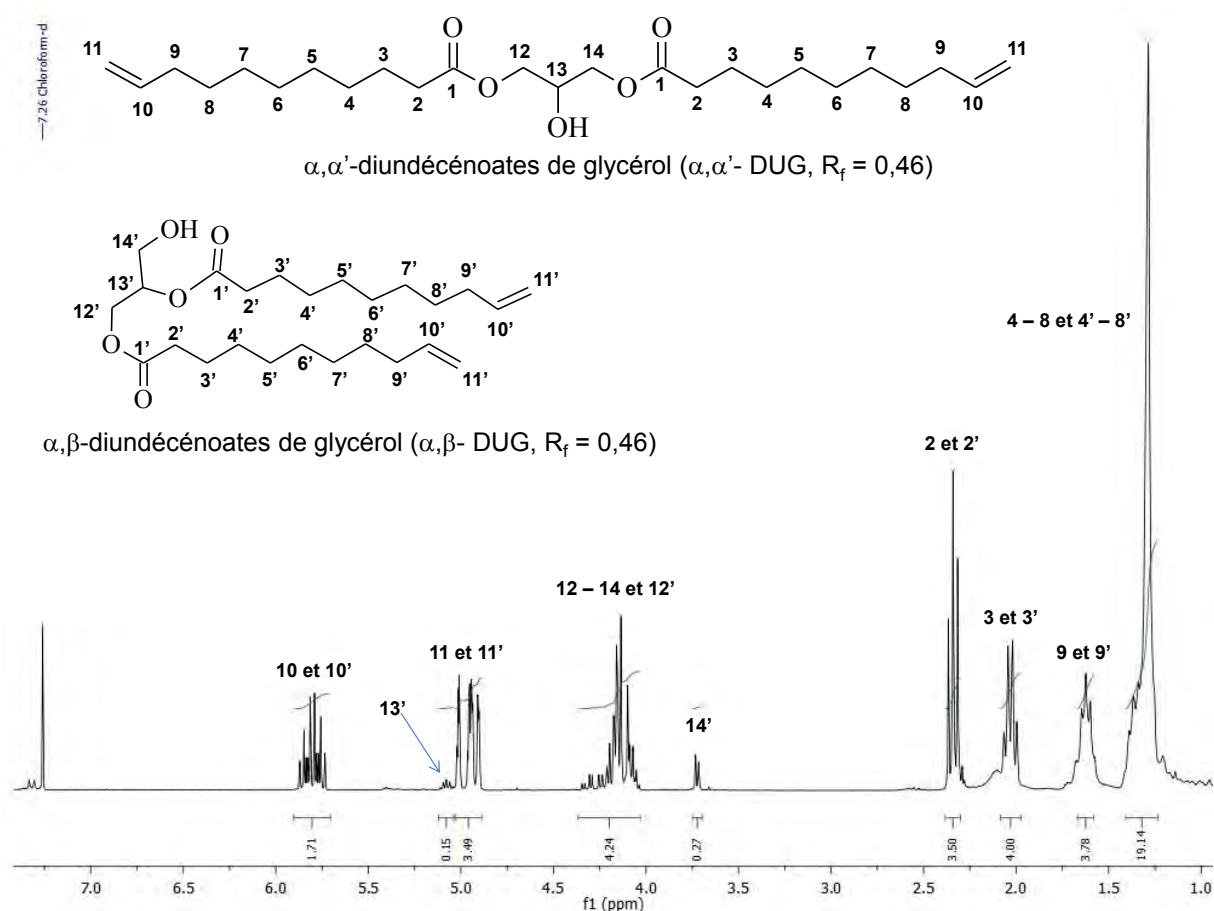


Figure II-18 : Spectre RMN du proton du diundécénoate de glycérol dans du chloroforme deutéré.

A l'aide des deux équations II-3 et II-4 et des valeurs des intégrations de ces pics, nous avons quantifié la proportion relative de ces deux isomères. Ainsi, dans le DUG analysé par RMN  $^1\text{H}$ , il y a 82,5% de  $\alpha,\alpha'$ -DUG et 17,5% de  $\alpha,\beta$ -DUG.

$$\% \alpha,\alpha'\text{-DUG} = 100 - \% \alpha,\beta\text{-DUG}$$

équation II-3

$$\% \alpha,\beta\text{-DUG} = \frac{\text{intégrale } H_{13'}}{\text{intégrale } H_{(10 \text{ et } 10')/2}} \times 100$$

équation II-4

### **Analyse par spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ :**

Sur le spectre de la Figure II-19, les déplacements à 173,87 ppm sont caractéristiques de la présence d'un carbone du carbonyle d'une fonction ester. Les carbones caractéristiques de la double liaison terminale de l'acide undécylénique donnent des déplacements respectivement à 139,13 ppm pour le CH et 114,13 ppm pour le  $\text{CH}_2$ . Les déplacements chimiques compris entre 24,84 ppm et 34,07 ppm correspondent aux carbones des  $\text{CH}_2$  des deux chaînes undécyléniques du DUG.

La Figure II-19 montre aussi, par le biais de la RMN du carbone DEPT-135, la présence des deux carbones types à fort intensité apparaissant à 68,37 ppm et à 65,02 ppm correspondant respectivement au CH en position 13 et aux deux  $\text{CH}_2$  aux positions 12 et 14 diestérifiées. Ces déplacements chimiques montre la présence de l'isomère  $\alpha,\alpha'$ -DUG. Les carbones de la tête glycérol du  $\alpha,\alpha'$ -DUG ont été identifié par Hatzakis et al., (2011) [52] lors de l'étude par haute résolution de spectrométrie RMN du diacylglycérol. L' $\alpha,\beta$ -DUG a aussi identifié par l'analyse RMN du carbone 13 du DEPT-135. En effet, les pics à 61,70 ppm et à 62,16 ppm correspondent respectivement aux carbones 14' non estérifié et 12' estérifié du  $\alpha,\beta$ -DUG. Le carbone en position 13' estérifié du  $\alpha,\beta$ -DUG apparait à 72,26 ppm. Ce fort déblindage est dû à l'estérification de l'hydroxyle porté par ce carbone. Ces déplacements chimiques des carbones portés par la tête glycérol du  $\alpha,\beta$ -diundécénoate de glycérol ont aussi décrit dans la littérature [53], [52].

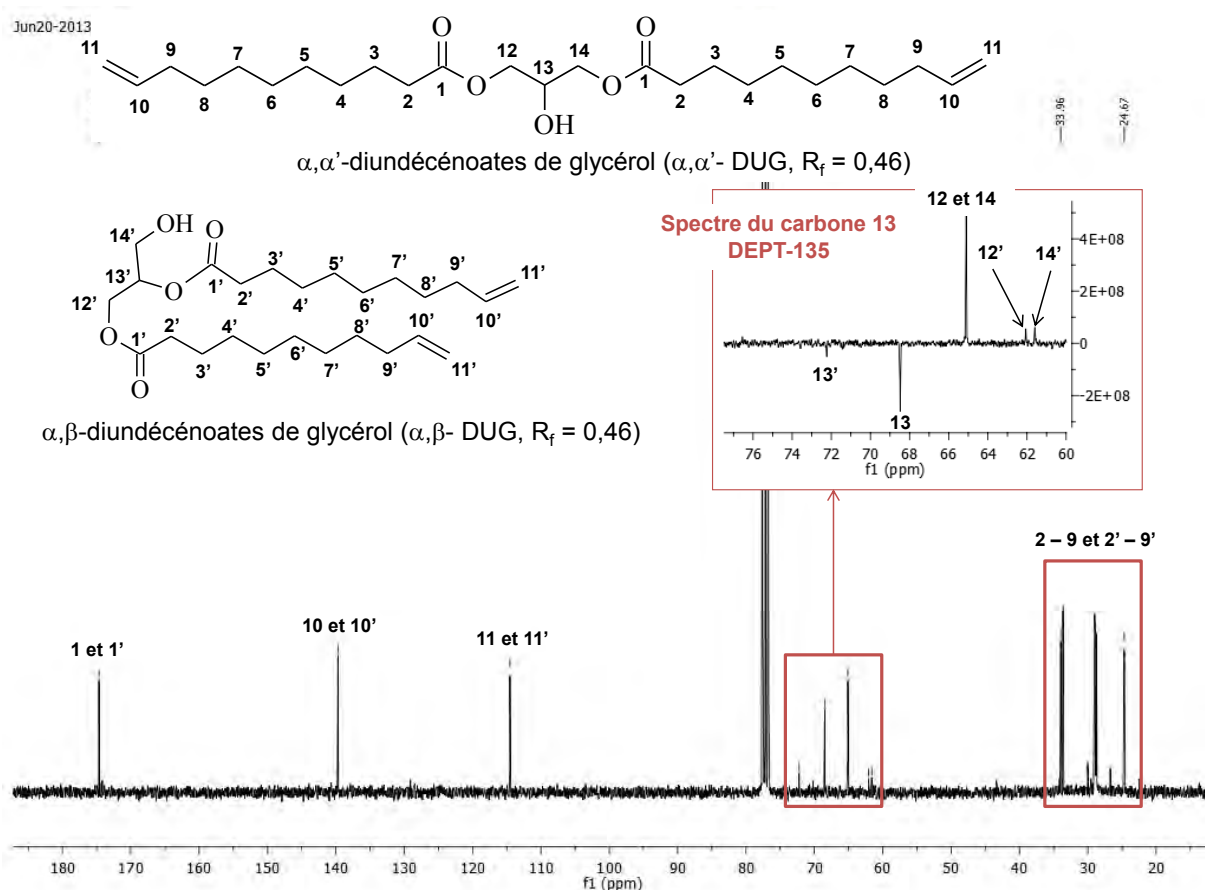


Figure II-19 : Analyse RMN du carbone 13 et carbone 13 DEPT-135 (encadré orange) dans du chloroforme deutéré du  $\alpha, \alpha'$ -DUG et du  $\alpha, \beta$ -DUG.

#### Analyse du diundécénoate de glycérol par spectrométrie de masse (Figure II-20) :

Cette méthode d'analyse ne nous permet pas de différencier les deux isomères  $\alpha, \alpha'$ -DUG et  $\alpha, \beta$ -DUG. Le DUG a pour formule brute  $C_{25}H_{25}O_5$  et une masse molaire de 424,61 g/mol. Le pic  $m/z = 424,32$  correspond à la molécule  $C_{25}H_{44}O_5$ . comme le montre la Figure II-20, le fragment  $m/z = 407,32$  est obtenu à l'issue de la perte d'une molécule d'eau par le  $\alpha, \alpha'$ -diundécénoate de glycérol. Le fragment  $m/z = 241,18$  est très important car il correspond d'une part à la perte du fragment undécylénique de formule  $[C_{11}H_{19}O_2]^+$  et d'autre part, montre la présence du fragment monoundécénoate de glycérol ionisé de formule brute  $[C_{14}H_{25}O_3]^+$ . Ce fragment confirme la structure DUG.

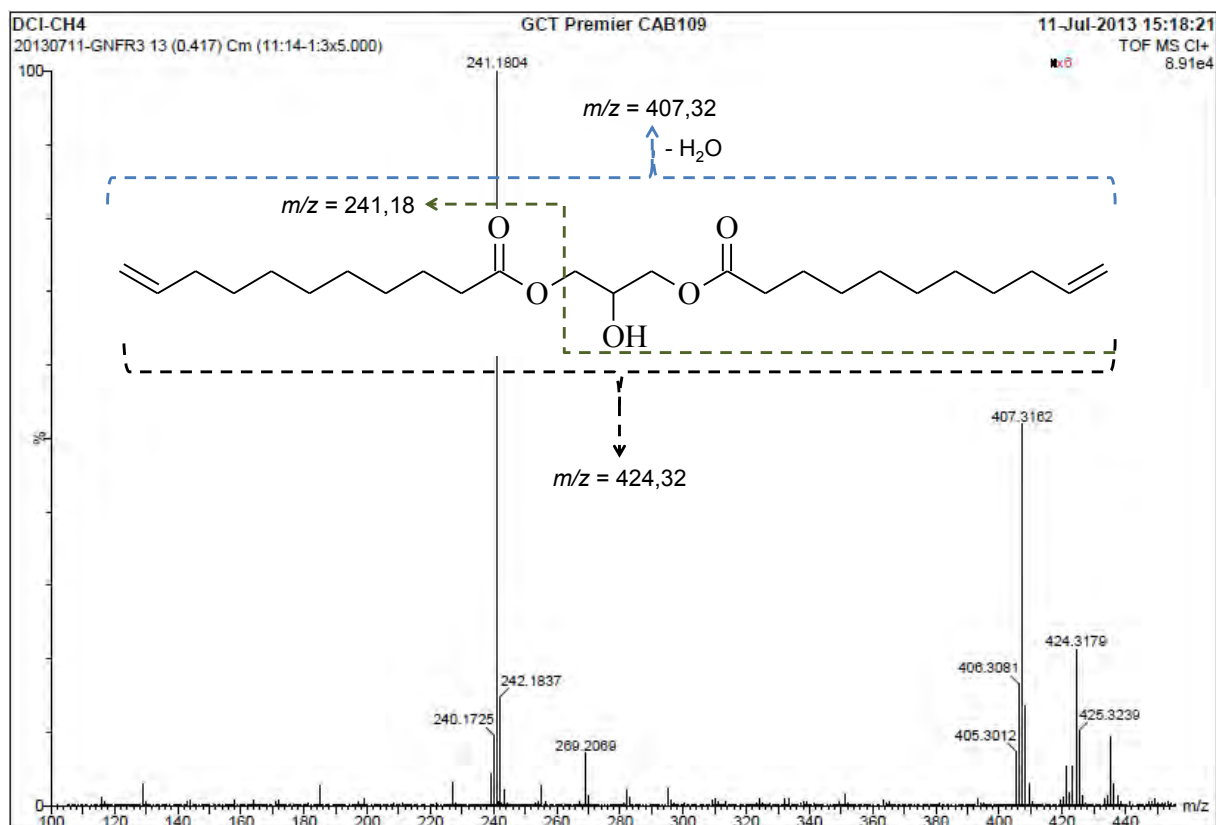


Figure II-20 : Analyse par spectrométrie de masse du DUG.

#### II.1.1.3.5. Analyse structurale du triundécénoate de glycérol (TUG, $R_f = 0,86$ )

Cet échantillon a été caractérisé en RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$  et spectroscopie de masse.

##### Analyse par RMN $^1H$ :

Sur le spectre de la Figure II-21, les déplacements chimiques entre 4,08 ppm et 4,19 ppm et entre 4,24 ppm et 4,34 ppm correspondent aux quatre protons en positions 12 et 14 du glycérol. Ceci montre que les deux fonctions hydroxyles primaires en positions 12 et 14 du glycérol sont estérifiées par l'acide undécylénique. Le multiplet entre 5,21 ppm et 5,31 ppm fortement déblindé correspond au proton du CH en position  $\beta$  du glycérol estérifié. Ce fort déblindage est dû à l'estérification de l'hydroxyle secondaire en position 13 du glycérol par l'acide undécylénique. Le spectre de la Figure II-21 montre aussi les protons propres à la chaîne undécylénique du triester de glycérol. Cette analyse montre bien que nous avons isolé du triundécénoate de glycérol (TUG). Ces différents déplacements chimiques du glycérol triestérifié avaient déjà été identifiés par plusieurs auteurs dans la littérature [54]–[56].

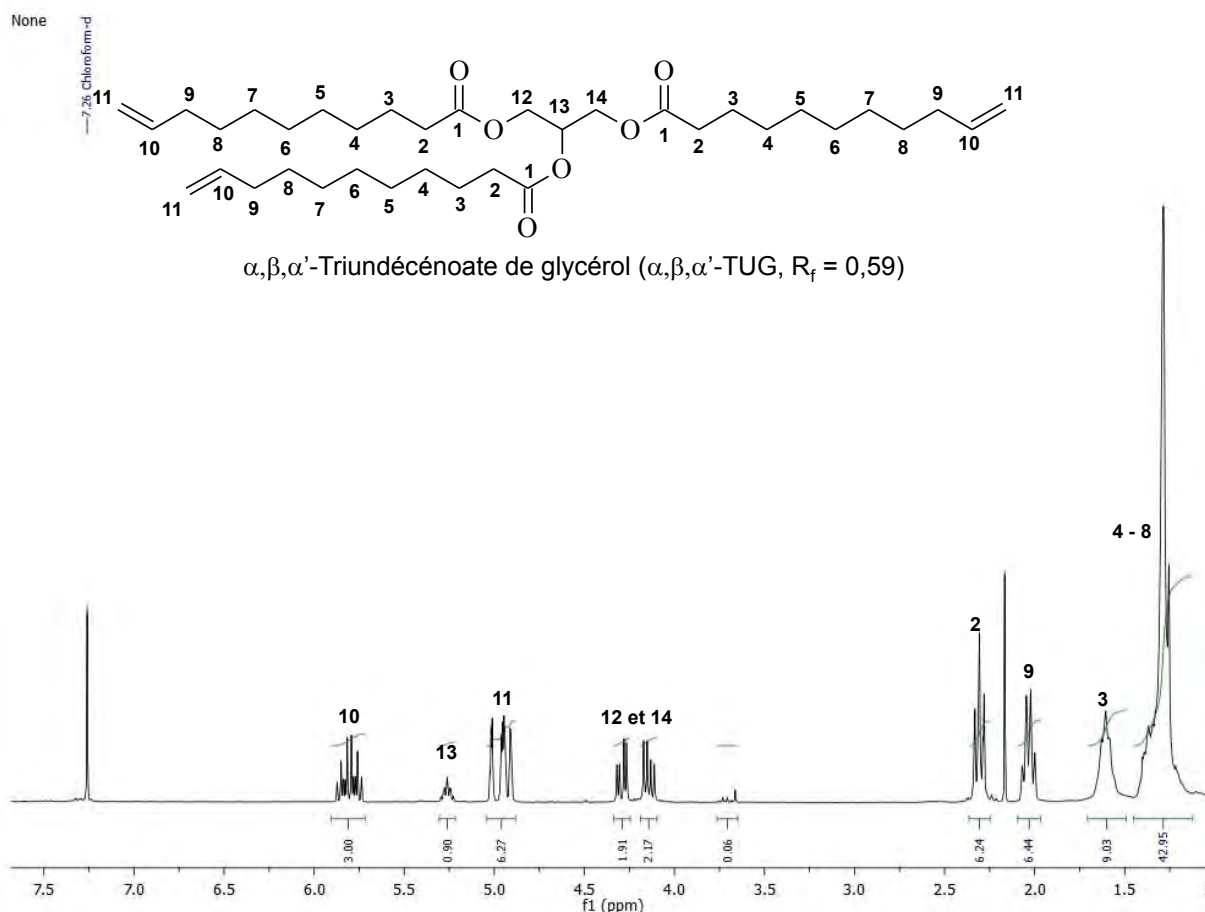


Figure II-21 : Spectre RMN du proton du triundécénoate de glycérol dans du chloroforme deutéré.

#### Analyse par RMN $^{13}\text{C}$ :

Cette analyse (Figure II-22) montre par les deux déplacements chimiques à 62,25 ppm et à 69,04 ppm que nous avons deux types de carbones du glycérol estérifié. Ces pics correspondent respectivement aux deux carbones aux positions 12 et 14 (62,25 ppm). Le carbone en position 13 estérifié a un déplacement chimique de 69,04 ppm. Ce déplacement chimique est moins déblindé et différent du déplacement chimique du carbone en position 13'  $\alpha,\beta$ -DUG. Ces déplacements chimiques de la RMN du carbone de la tête du glycérol triestérifié par des acides gras ont aussi été identifiés et confirmés par *Hatzakis et al.*, (2011) [52].

La RMN de carbone DEP-135 permet de confirmer aussi deux types de carbone identifié par la RMN classique. Un pic orienté vers le haut qui correspond aux deux carbones  $\text{CH}_2$  du glycérol diestérifié et un pic orienté vers le bas correspond au carbone du  $\text{CH}$  estérifié du glycérol. Nous avons bien isolé le triundécénoate de glycérol.

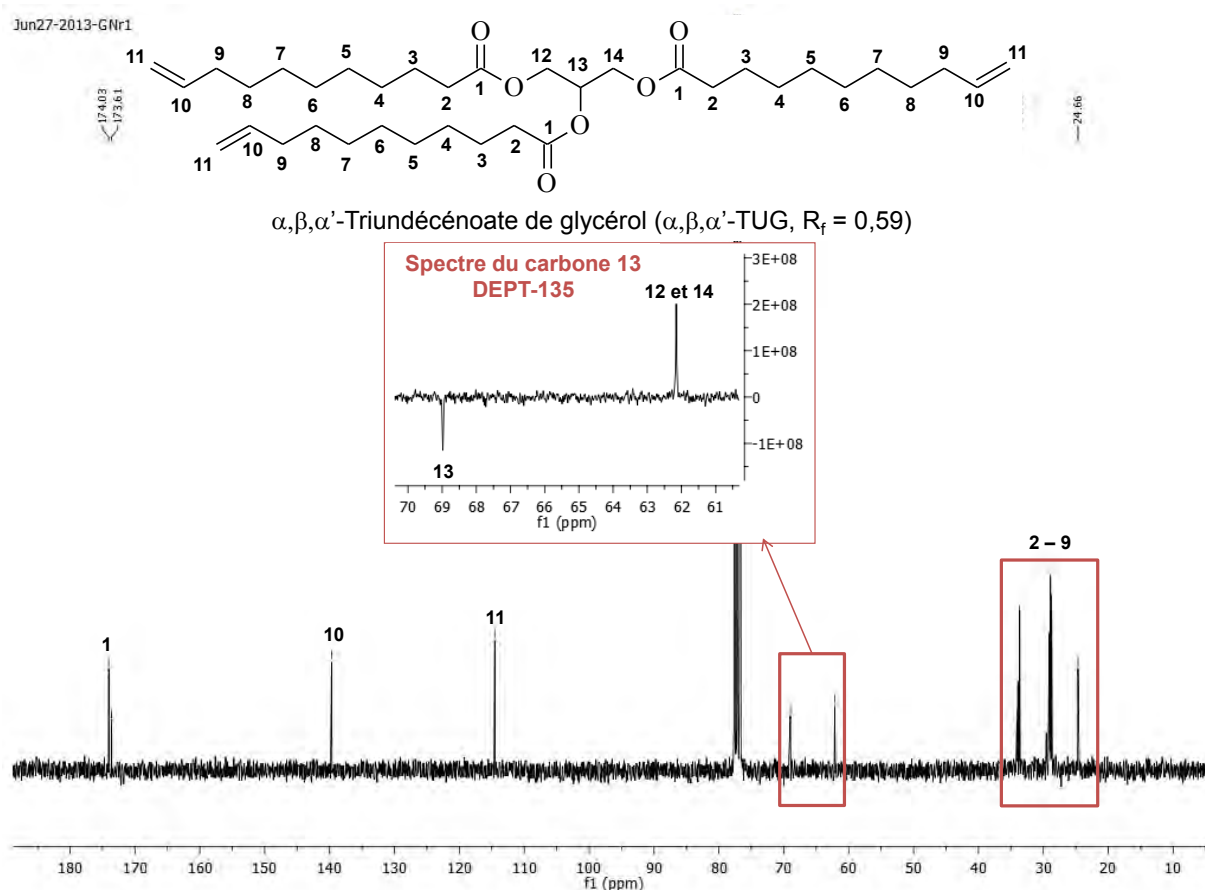


Figure II-22 : Analyse RMN du carbone 13 et carbone 13 DEPT-135 (encadré orange) dans du chloroforme deutéré du TUG.

#### Analyse du triundécénoate de glycérol par spectrométrie de masse :

Comme le montre la Figure II-23, le pic à  $m/z = 591,45$  montre l'ionisation de toute la molécule isolée qui correspond à la masse molaire 590,87 g/mol du triundécénoate de glycérol (formule brute :  $[C_{36}H_{62}O_6]$ ). Les fragments à  $m/z = 407,32$   $[C_{25}H_{43}O_4]^+$  et par  $m/z = 241,18$   $[C_{14}H_{25}O_3]^+$  correspondent respectivement à la perte du fragment ionisé  $m/z = 166,14$  undécylénique  $[C_{11}H_{19}O_2]^+$  par le triester de glycérol et la perte de deux fragments ionisés undécyléniques par le triundécénoate de glycérol. Cette analyse est conforme à la structure du TUG.

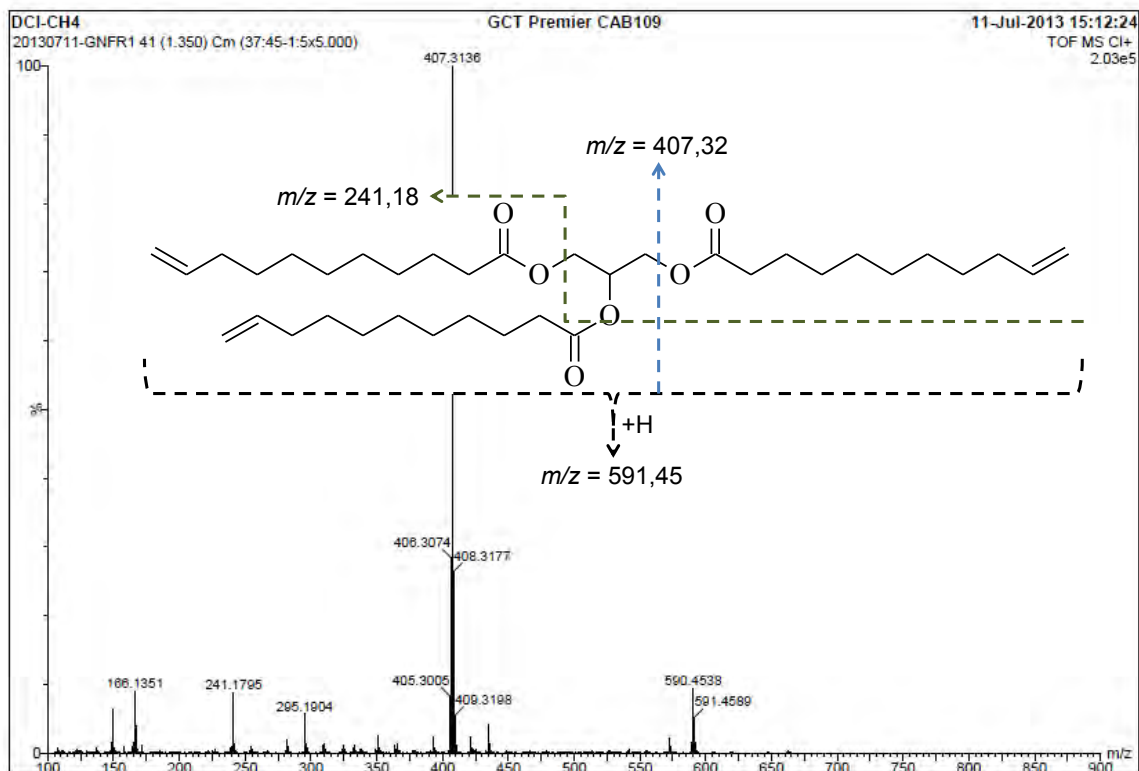


Figure II-23 : Analyse par spectrométrie de masse du TUG.

#### Analyse par spectroscopie infra-rouge (IRFT) :

FTIR vient en appui aux analyses précédentes. En effet, IRFT confirme la structure du TUG. Les bandes à  $1640\text{ cm}^{-1}$  et à  $3077\text{ cm}^{-1}$  montrent la présence de la double liaison terminale des chaînes undécyléniques par les vibrations d'élongation des liaisons C-C et C-H. La fonction C=O du carbonyle de l'ester est identifiée par la présence de la bande à  $1744\text{ cm}^{-1}$ .

En conclusion, nous avons réussi ici à synthétiser et isoler chaque ester de glycérol obtenu entre le glycérol et l'acide undécylénique par réaction d'estérification directe catalysée par l'ADBS. Nous avons mis au point une méthode de purification des différents esters de glycérol et de l'acide undécylénique et nous avons réussi à identifier chaque undécénoates de glycérol par caractérisation RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et DEPT-135), spectrométrie de masse, infra-rouge et ATG. Ces standards purs (MUG, DUG et TUG) nous permettront de déterminer les coefficients de réponses de chaque ester pour étudier les réponses chimiques sur la sélectivité et le rendement de la réaction. Ainsi, on pourra quantifier dans le mélange réactionnel les différents constituants de la famille des mono-, di- et triester de glycérol et de l'acide undécylénique.

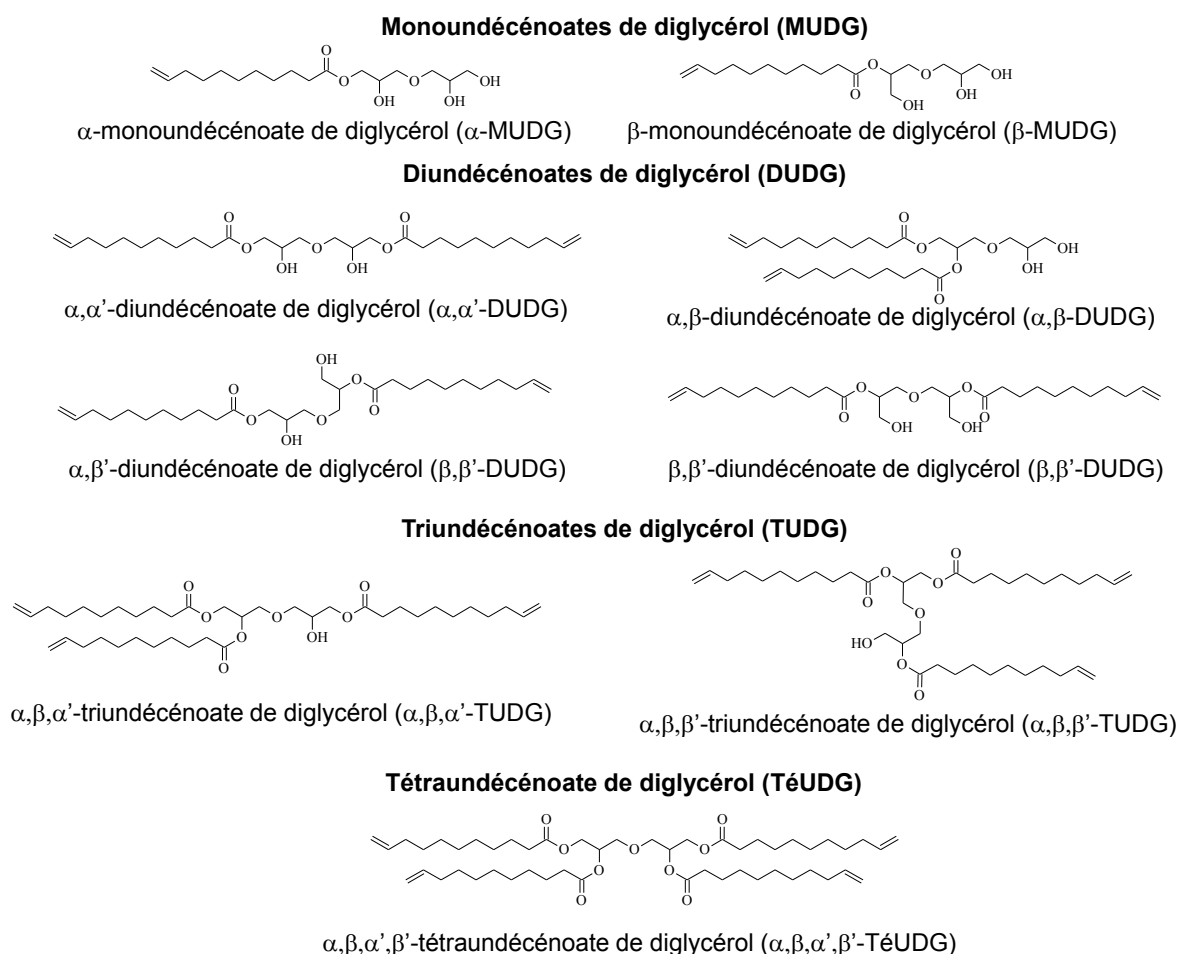
### II.1.2. Analyse structurale des esters partiels de l'acide undécylénique et du diglycérol

La réaction d'estérification de l'acide undécylénique avec le diglycérol linéaire donne la possibilité d'obtenir quatre types d'esters de diglycérol : les mono-, di-, tri- et tétraester de diglycérol. Cette diversité de molécules (Figure II-24) est obtenue par réaction d'estérification directe des sites hydroxyles du diglycérol linéaire.

Dans cette famille d'esters de diglycérol linéaire, plusieurs isomères sont susceptibles d'être présents : L' $\alpha$ -monoundécénoate de diglycérol ( $\alpha$ -MUDG) et le  $\beta$ -monoundécénoate de diglycérol ( $\beta$ -MUDG) pour le monoester de diglycérol. Trois isomères du diundécénoate de diglycérol (DUDG), l' $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\alpha'$ -DUDG), l' $\alpha,\beta$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta$ -DUDG), le  $\alpha,\beta'$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta'$ -DUDG) et le  $\beta,\beta'$ -diundécénoate de diglycérol ( $\beta,\beta'$ -DUDG). Les deux types de triundécénoate de diglycérol sont également attendus : L' $\alpha,\beta,\alpha'$ -triundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG) et l' $\alpha,\beta,\beta'$ -triundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta,\beta'$ -TUDG). Enfin, la molécule de tétraundécénoate de diglycérol (TéUDG) attendue est l' $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -tétraundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -TéUDG).

La coexistence de ces molécules ainsi que leurs proportions dans les milieux réactionnels vont dépendre de la réactivité relative des différents sites hydroxyles portés par la molécule de diglycérol linéaire vis-à-vis du site carboxylique de l'acide undécylénique.



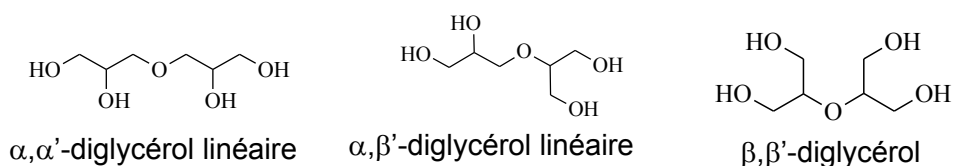


**Figure II-24 : Différentes structures des esters partiels et taux de l'acide undécylénique et du diglycérol obtenus par réaction d'estérification directe.**

### **La molécule de diglycérol :**

Le diglycérol est un polyglycérol constitué de deux unités de glycérols reliés par un pont éther. Il dispose de quatre fonctions hydroxyles et de ce fait, il constitue une tête polaire très intéressante pour l'élaboration des molécules oléophiles superamphiphiles.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons au diglycérol linéaire car il dispose de quatre fonctions hydroxyles. La Figure II-25 présente les isomères linéaires et les isomères ramifiés ou branchés du diglycérol. Ils sont obtenus par réaction de condensation des hydroxyles entre deux glycérols respectivement dans les positions  $\alpha, \alpha'$  des glycérols pour l' $\alpha, \alpha'$ -diglycérol,  $\alpha, \beta'$  des glycérols pour l' $\alpha, \beta'$ -diglycérol et les positions  $\beta, \beta'$  des glycérols pour le  $\beta, \beta'$ -diglycérol.



**Figure II-25 : Isomères linéaires du diglycérol.**

Notre matière première est un diglycérol linéaire à 98% fourni par la société Solvay Chemicals [57]. La composition est la suivante :  $\alpha,\alpha'$ -diglycérol (84 %),  $\alpha,\beta$ -diglycérol (14 %),  $\beta,\beta'$ -diglycérol à (<1 %) et des isomères cycliques (<0,2%). Dans chacune des familles de diglycérol après réaction d'estérification, nous obtenons un mélange complexe. L'obtention de chaque molécule pure nécessite la mise au point d'une technique de purification efficace pour la séparation et l'isolement des composés des familles d'esters de diglycérol et d'acide undécylénique. Nous avons axé notre recherche de méthode de purification sur des systèmes chromatographiques. Les systèmes de purification par recristallisation ont été exclus car les esters de diglycérol présentent des températures de cristallisation et de fusion relativement faibles ce qui rend la purification par cristallisation techniquement difficile.

### **II.1.2.1. Purification des esters de diglycérol et d'acide undécylénique par chromatographie sur gel de silice**

#### **II.1.2.1.1. Etude et mise au point des éluants**

Plusieurs éluants ont été utilisés pour séparer les esters de diglycérol par chromatographie sur couche mince. *Martínez et al.*, (2011) [58] ont utilisé un mélange chloroforme/acétone 90 :10 (v/v) pour séparer et identifier par CCM le monooléate de diglycérol et l'acide oléique. Les plaques CCM sont révélées dans un mélange acide sulfurique/eau (10 :90, v/v). *Eychenne et al.*, (2000) [59] ont séparé des oléates de diglycérol par CCM en utilisant l'éluant hexane/éther diéthylique/acide formique (65:35:4, v/v/v). *Kumar et al.*, (1989) [36] ont purifié le monoundécénoate de diglycérol par chromatographie sur gel de silice. Le monoundécénoate de diglycérol a été obtenu en utilisant une succession d'élutions : élution par *n*-hexane/éther diéthylique (50 :50, v/v) pour éluer l'acide undécylénique résiduel, élution par un mélange benzène/éther diéthylique/acétate éthylique (60:25:15, v/v/v) pour obtenir le mono- et le diundécénoate de diglycérol. Le mélange acétone/eau/acétate d'éthyle (21:4:75, v/v/v) permet de séparer efficacement les mélanges d'esters de glycérol et d'acides gras [3].

Sur la base de ces résultats issus de la littérature, nous avons mené des essais pour sélectionner le meilleur système d'élution. Des solvants dangereux pour la santé comme le benzène ont été exclus. Premièrement, des mélanges pseudo-ternaires comme hexane/éther diéthylique/acide formique (65:35:0,04) utilisé par *Eychenne et al.*, (2000) [59] et cyclohexane/ acétate d'éthyle (60 :40) ne solubilisent pas le diglycérol (LogP= - 2,42) et solubilisent les composés lipophiles comme l'acide undécylénique (LogP= 4,09).

Dans le but de disposer d'un éluant qui permet potentiellement la migration de toutes les molécules présentes dans le milieu réactionnel, des essais de solubilisation ont été réalisés et ont permis de sélectionner le mélange acétone/eau/acétate d'éthyle (70 :13 :17, v/v/v) qui solubilise tous les constituants du milieu réactionnel. Avec cet éluant, les esters de diglycérol sont séparés de l'acide undécylénique. Cependant, comme le montre la plaque CCM de la Figure II-26, les esters de diglycérol et de l'acide undécylénique sont élués quasiment tous ensemble. La séparation n'est donc pas satisfaisante. A la vue de ces résultats, nous avons décidé d'améliorer la séparation par CCM par une mise au point de la séparation par double élution.

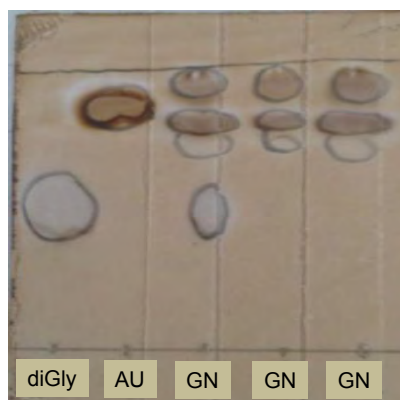


Figure II-26 : CCM du mélange des esters partiels et taux de l'acide undécylénique et du diglycérol dans acétone/eau/acétate d'éthyle (70:13:17, v : v : v). diGly : diglycérol, AU : acide undécylénique, GN : mélange réactionnel.

#### II.1.2.1.2. Méthode de double élution ou double migration par gradient d'éluant par chromatographie sur couche mince (CCM).

La double élution est une technique de purification par chromatographie sur couche mince qui permet de séparer les constituants d'un même mélange à l'aide d'une double migration dans deux éluants de polarité différente. Dans notre cas, nous utilisons les éluants acétone/eau/acétate d'éthyle (70:13:17, v/v/v) et cyclohexane/acétate d'éthyle (60 :40, v/v). La première étape consiste à éluer sur 1 cm avec le mélange le plus polaire acétone/eau/acétate d'éthyle (70:13:17, v/v/v). Après séchage de la plaque CCM, une seconde élution est menée avec le mélange plus lipophile cyclohexane/acétate d'éthyle (60 :40, v/v) La plaque est révélée au permanganate de potassium. Le résultat de la séparation des constituants du mélange réactionnel sont présentés sur la Figure II-27. Les différents types d'esters, monoundécénoate de diglycérol (MUDG), diundécénoate de diglycérol (DUDG), triundécénoate de diglycérol (TUDG) et tétraundécénoate de diglycérol (TéUDG) sont parfaitement séparés.

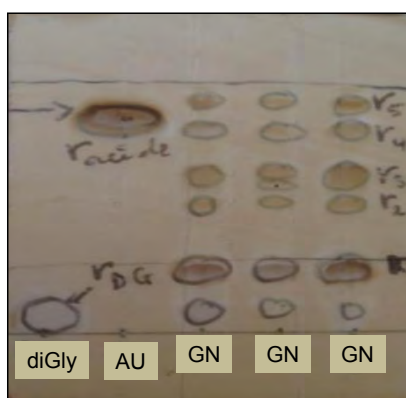


Figure II-27 : Séparation par CCM du mélange des esters partiels et taux de l'acide undécylénique et du diglycérol. diGly : diglycérol, AU : acide undécylénique, GN : mélange réactionnel. 1) acétone/eau/acétate d'éthyle (70:13:17, v/v/v) sur 1 cm / Séchage de la plaque. 2) cyclohexane/acétate d'éthyle (60 :40, v/v).

### **Séparation par chromatographie sur plaque préparative :**

Cette méthode d'élution peut être utilisée pour la purification des produits par chromatographie sur plaque préparative qui permet d'isoler des quantités de l'ordre de quelques milligrammes suffisantes pour caractériser des molécules connues et nouvelles d'intérêt. Cependant, cette méthode nécessite que les molécules éluées soient observées dans le visible ou dans l'UV pour mieux isoler les molécules par simple grattage sur la plaque préparative. Or, les esters de diglycérol et de l'acide undécylénique n'absorbent pas dans le domaine du visible et très peu en UV comme le montre la Figure II-28. Les lampes UV dédiées à la révélation des plaques CCM à deux longueurs d'onde 254 nm ou 365 nm ne peuvent être utilisées car le monoundécénoate de diglycérol absorbe la lumière en dessous de 250 nm. Les plaques de chromatographie sur couche mince (CCM) sont donc révélées à l'aide d'une solution de permanganate de potassium et nous empêche de réaliser des séparations sur plaques CCM préparatives.

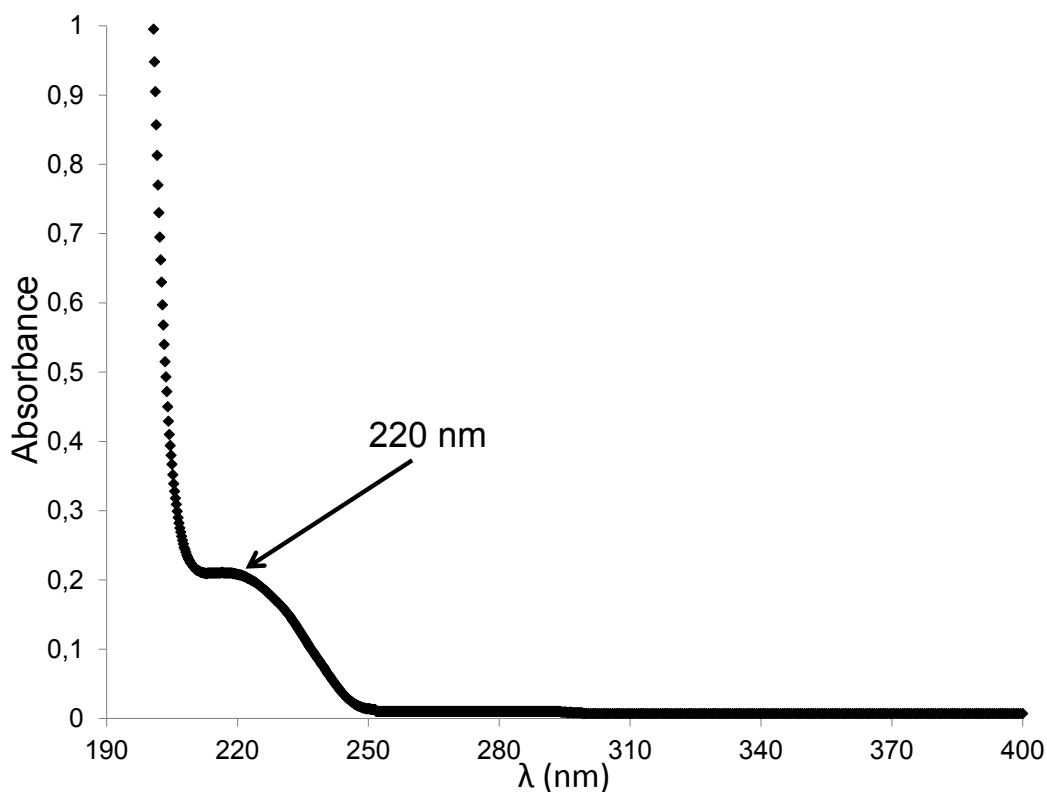


Figure II-28 : Analyse de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde au spectromètre UV-Vis du MUDG à 2 mmol/L.

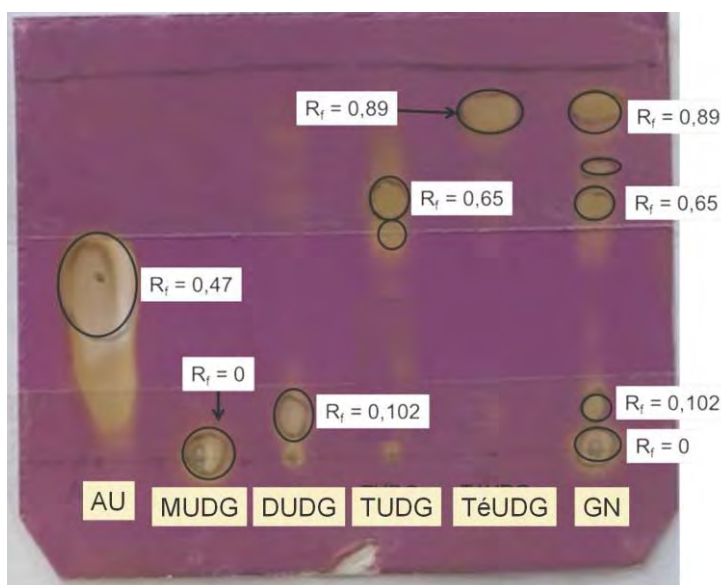
Les esters de diglycérol et leurs différents isomères de position ne sont toutefois pas séparés. Cette mise au point analytique constitue une méthode sur laquelle s'appuyer pour réaliser la séparation et la purification des esters de diglycérol par chromatographie sur gel de silice.

### **Purification des esters de diglycérol par chromatographie sur colonne de gel de silice :**

La méthode de purification par double élution que nous avons mise au point ne peut être employée sur la chromatographie sur colonne de gel de silice. En effet, comme le montre la Figure II-26, si nous commençons la migration des esters de diglycérol sur la chromatographie sur colonne de gel de silice avec

l'éluant acétone/eau/acétate d'éthyle (70:13:17, v/v/v), toutes les molécules migrent ensemble. Nous n'avons pas le contrôle sur la migration de 1 cm. De plus nous n'avons pas le contrôle aussi sur le gradient de polarité, en plus d'avoir la même séparation comme sur la Figure II-27.

De ce fait, nous avons mis au point par chromatographie sur couche mince (CCM) un nouvel éluant à base de chloroforme/méthanol. Comme le montre la Figure II-29, l'éluant chloroforme/méthanol (97/03, v/v) sépare parfaitement les différents constituants du mélange des esters de diglycérol. Cet éluant est utilisé pour purifier les esters de diglycérol par chromatographie sur colonne de gel de silice.



**Figure II-29 : CCM du mélange des esters partiels et taux de l'acide undécylénique et du diglycérol dans le mélange d'éluant : méthanol/chloroforme (03:97, v :v). AU : acide undécylénique, MUDG : monoundécénoate de diglycérol, DUDG : diundécénoate de diglycérol, TUDG : triundécénoate de diglycérol et TéUDG : tétraundécénoate de diglycérol.**

Pour obtenir des esters de diglycérol purs, nous avons purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice le mélange composé d'esters de diglycérol avec l'éluant chloroforme/méthanol en utilisant un gradient croissant en méthanol. La purification par chromatographie sur colonne de gel de silice est suivie par analyse CCM avec l'éluant méthanol/chloroforme (03/97, v/v). Ainsi, avec uniquement du chloroforme nous isolons le tétraundécénoate de diglycérol (TéUDG, R<sub>f</sub> = 0,89), le mélange acide undécylénique et triundécénoate de diglycérol (TUDG, R<sub>f</sub> = 0,61). L'éluant constitué de méthanol/chloroforme (02/98, v/v) permet d'isoler d'abord le diundécénoate de diglycérol (DUDG, R<sub>f</sub> = 0,102) et ensuite le monoundécénoate de diglycérol (MUDG, R<sub>f</sub> = 0). Leurs rapports frontaux sont notés dans le Tableau II-4.

D'un point de vue préparatif, pour purifier 5 g de mélange réactionnel constitué des dérivés du diglycérol et du diglycérol résiduaire, il faut 3 litres de chloroforme pur pour séparer et isoler d'abord le tétraundécénoate de diglycérol et le mélange constitué de triundécénoate de diglycérol et de l'acide undécylénique. Avec 2 litres du mélange chloroforme/méthanol dans les proportions 98/2 en volume, le diundécénoate de diglycérol est obtenu en premier et le monoundécénoate de diglycérol est ensuite isolé en dernier. Sur les 5 g de mélange réactionnel, nous avons obtenu 1,8 g de MUDG, 0,8 g de DUDG, 0,3 g de TUDG (pureté 90%) et 0,3 g de TéUDG (pureté 96%). Ils ont été obtenus purs. Le TUDG est isolé pur. Les différentes molécules pures sont caractérisées par RMN, Infra-Rouge et par spectrométrie de masse.

Le Tableau II-3 donne la pureté obtenue des esters de glycérol d'acide undécylénique.

molécule	Pureté CPG
Monoundécénoate de diglycérol (MUDG)	99,3%
Diundécénoate de diglycérol (DUDG)	93%
Triundécénoate de diglycérol (TUDG)	85%
Tétraundécénoate de glycérol (TéUDG)	87%

**Tableau II-3 : Pureté des esters de diglycérol d'acide undécylénique.**

Le Tableau II-4 rapporte les rapports frontaux de chaque ester de diglycérol, de l'acide undécylénique, du diglycérol ainsi que leurs masses molaires, leurs volumes molaires et leurs LogP. Nous constatons que les molécules de masse molaire importantes migrent en premiers comme par exemple le tétraundécénoate de diglycérol (TéUDG,  $R_f = 0,94$ , 831,21 g/mol et 854,4 cm<sup>3</sup>/mol) et le triundécénoate de diglycérol (TUDG,  $R_f = 0,61$ , 664,95 g/mol et 672,6 cm<sup>3</sup>/mol). Nous constatons aussi que l'acide undécylénique qui a une masse molaire de 184,28 g/mol et un volume molaire de 201,7 cm<sup>3</sup>/mol migre en même temps que le triundécénoate de diglycérol. Le diglycérol est une molécule plus polaire que le glycérol, son LogP est de -2,42. Il ne migre pas dans l'éluant au chloroforme/méthanol et donne un rapport frontal de 0. Les autres constituants du mélange migrent en fonction de leur LogP respectifs. Ainsi, plus le LogP des esters sont élevés, plus le rapport frontal l'est aussi. L'ordre d'élution est le suivant : Monoundécénoate de diglycérol (MUDG,  $R_f = 0$ ), Diundécénoate de diglycérol (DUDG,  $R_f = 0,10$ ), Triundécénoate de diglycérol (TUDG,  $R_f = 0,61$ ) et Tétraundécénoate de diglycérol (TéUDG,  $R_f = 0,89$ ).

Molécules	Masse molaire (g/mol)	Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol)	Log P	Rapport frontal
Monoundécénoate de diglycérol (MUDG)	332,43	308,4*	2,64	0
Diundécénoate de diglycérol (DUDG)	498,69	490,8*	8,06	0,10
Triundécénoate de diglycérol (TUDG)	664,95	672,6*	13,12	0,61
Tétraundécénoate de diglycérol (TéUDG)	831,21	854,4*	17,97	0,89
Diglycérol (diGly)	166,17	126,0*	-2,42	0
Acide undécylénique (AU)	184,28	201,7*	4,09*	0,47

**Tableau II-4 : Masses molaires, volumes molaires, LogP et rapports frontaux des esters undécénoates de diglycérol. Les Log(P) sont calculés à l'aide du Logiciel \*HSPiP 4.1.06.**

Ainsi la structure de tous les composés identifiés en CCM a été identifiée. La Figure II-30 montre l'influence de la polarité de chaque molécule, à travers son LogP, sur la migration en CCM. Ainsi, le MUDG qui est la molécule la plus polaire (LogP= -2,42) est celle qui ne migre pas dans l'éluant chloroforme/méthanol (97/03, v/v) et présente un rapport frontal de 0. Les autres constituants migrent en fonction de leur LogP respectifs. Ainsi, plus les LogP des esters de diglycérol sont élevés, plus leurs rapports frontaux le sont aussi. Nous remarquons que l'acide undécylénique ( $R_f = 0,47$ ) qui a un Log P

proche du monoundécénoate de diglycérol migre en même temps que le triundécénoate de diglycérol. Comme évoqué précédemment, on peut supposer que l'acide undécylénique, dans un solvant organique, forme des dimères [60]–[62]. Cette association intermoléculaire diminue donc la capacité d'interaction de l'acide undécylénique avec la phase statique silicique qui ne voit que la partie lipophile de l'acide undécylénique, ce qui explique la valeur du  $R_f$  élevée.

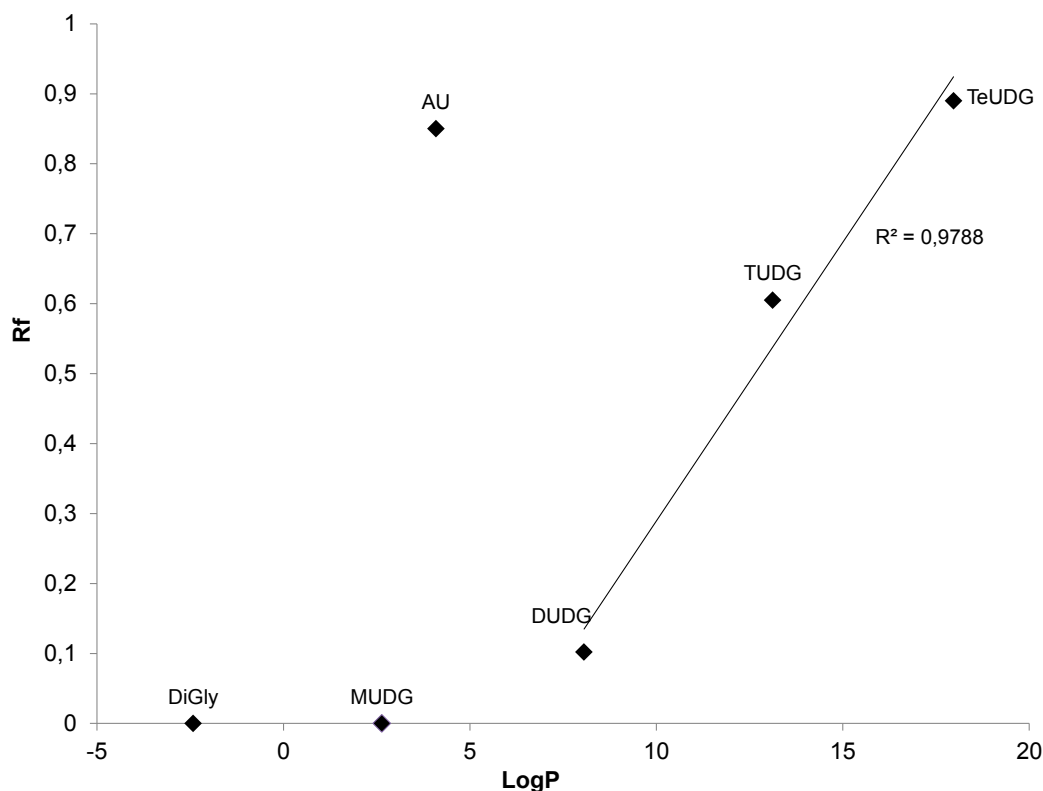


Figure II-30 : Rapports frontaux d'élution en fonction du LogP. Le Log(P) est calculé à l'aide du Logiciel \*HSPiP 4.1.06.

### II.1.2.2. Caractérisation des structures chimiques des esters partiels et taux de l'acide undécylénique et du diglycérol

#### II.1.2.2.1. Le diglycérol (diGly, $R_f = 0$ )

Le diglycérol est la molécule la plus simple de la famille des polyglycérols. C'est une molécule plateforme. Elle dispose de quatre fonctions hydroxyles qui lui confèrent une grande affinité avec l'eau ( $\text{LogP} = -2,42$ ). Nous l'avons analysé par RMN du proton et du carbone 13.

#### **Caractérisation du diglycérol linéaire par RMN $^1\text{H}$ :**

La Figure II-31 présente le spectre RMN  $^1\text{H}$  du diglycérol dans du méthanol deutéré. Le multiplet entre 3,62 – 3,72 ppm correspond aux quatre protons des carbones aux positions 3 et 4 portant la fonction éther du diglycérol. Un multiplet entre 3,74 – 3,80 ppm correspond au proton du CH en position 5. Le pic entre 3,86 et 3,94 ppm correspond aux quatre protons des deux  $\text{CH}_2$  en position 1 et en position 6. Le doublet entre 3,94 et 4,00 ppm correspond au proton du CH en position 2. Nous pouvons remarquer que les deux



protons en 2 et en 5 n'ont pas le même environnement chimique car ils donnent respectivement un multiplet et un doublet. Il est difficile d'identifier les protons caractéristiques des autres formes de diglycérol linéaire  $\alpha,\beta$  et  $\beta,\beta'$ .

Dec08-2014-GN-DG

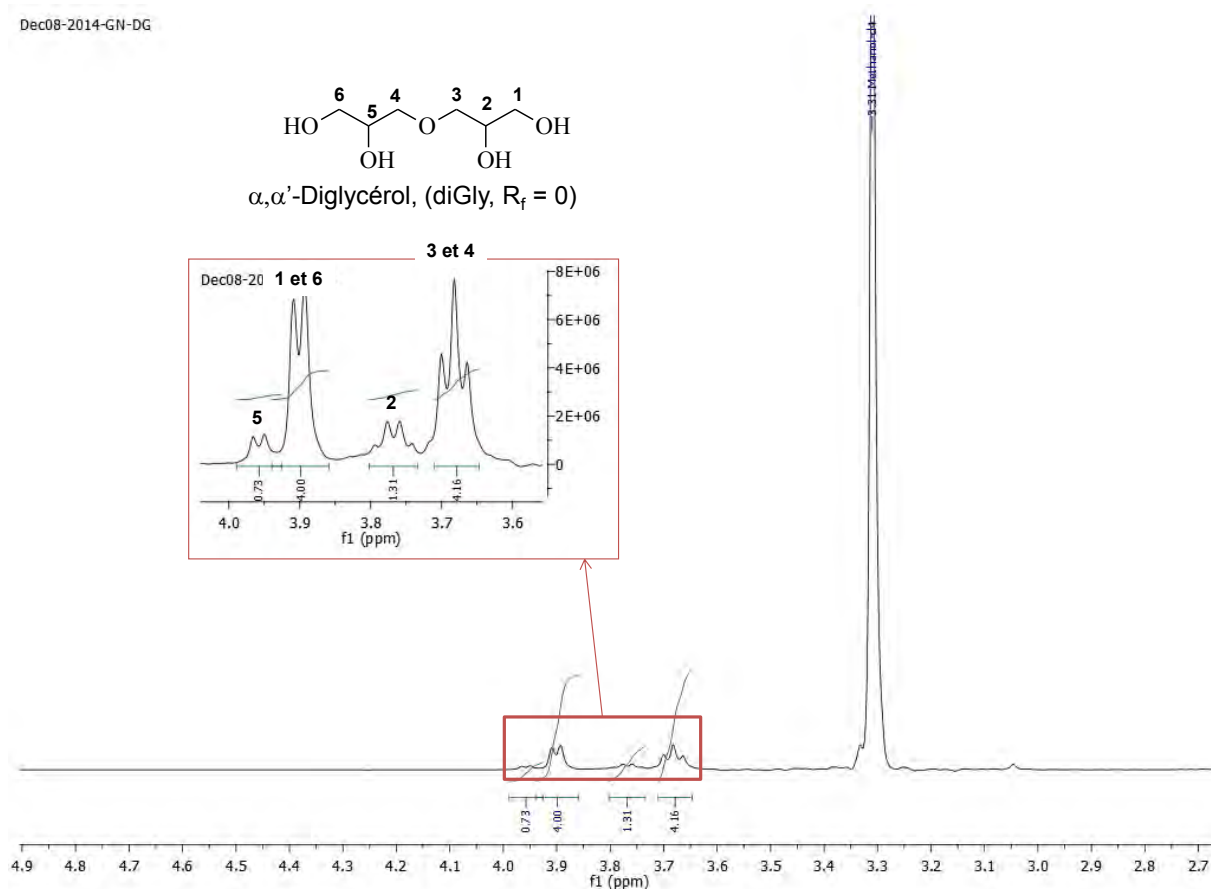


Figure II-31 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du diglycérol dans du méthanol deutéré.

### Caractérisation du diglycérol linéaire par RMN $^{13}\text{C}$ :

La Figure II-32 montre les déplacements chimiques des carbones du diglycérol dans du méthanol deutéré. Sur ce spectre nous pouvons identifier les carbones caractéristiques de chaque type de diglycérol linéaire. Pour l' $\alpha,\alpha'$ -diglycérol, le pic à 64,34 ppm correspond aux carbones aux positions 1 et 6 du diglycérol linéaire et le pic à 72,27 ppm correspond aux carbones aux positions 2 et 5 du diglycérol linéaire. Les carbones en positions 3 et 4 du  $\alpha,\alpha'$ -diglycérol portant la fonction éther sortent à 73,92 ppm.

Concernant l' $\alpha,\beta$ -diglycérol, nous retrouvons les pics de carbones qui lui sont propres. En effet, le pic à 63,37 ppm correspond au carbone en position 7 et le pic à 72,60 ppm correspond au carbone en position 8. Le pic à 72,68 ppm correspond aux carbones aux positions 10 et 10' du diglycérol  $\alpha,\beta$  portant les hydroxyles primaires.

Le pic à 62,53 ppm correspond aux carbones aux positions 12 est le moins blindé. Il correspond aux quatre carbones portant les hydroxyles primaires du  $\beta,\beta'$ -diglycérol. Le pic à 83,28 ppm peut correspondre aux carbones 13 et 13' étherifiés du  $\beta,\beta'$ -diglycérol mais aussi, il peut correspondre au carbone en position



11 du  $\alpha,\beta$ -diglycérol. Les déplacements chimiques identifiés correspondent à ceux retrouver dans la littérature [63].

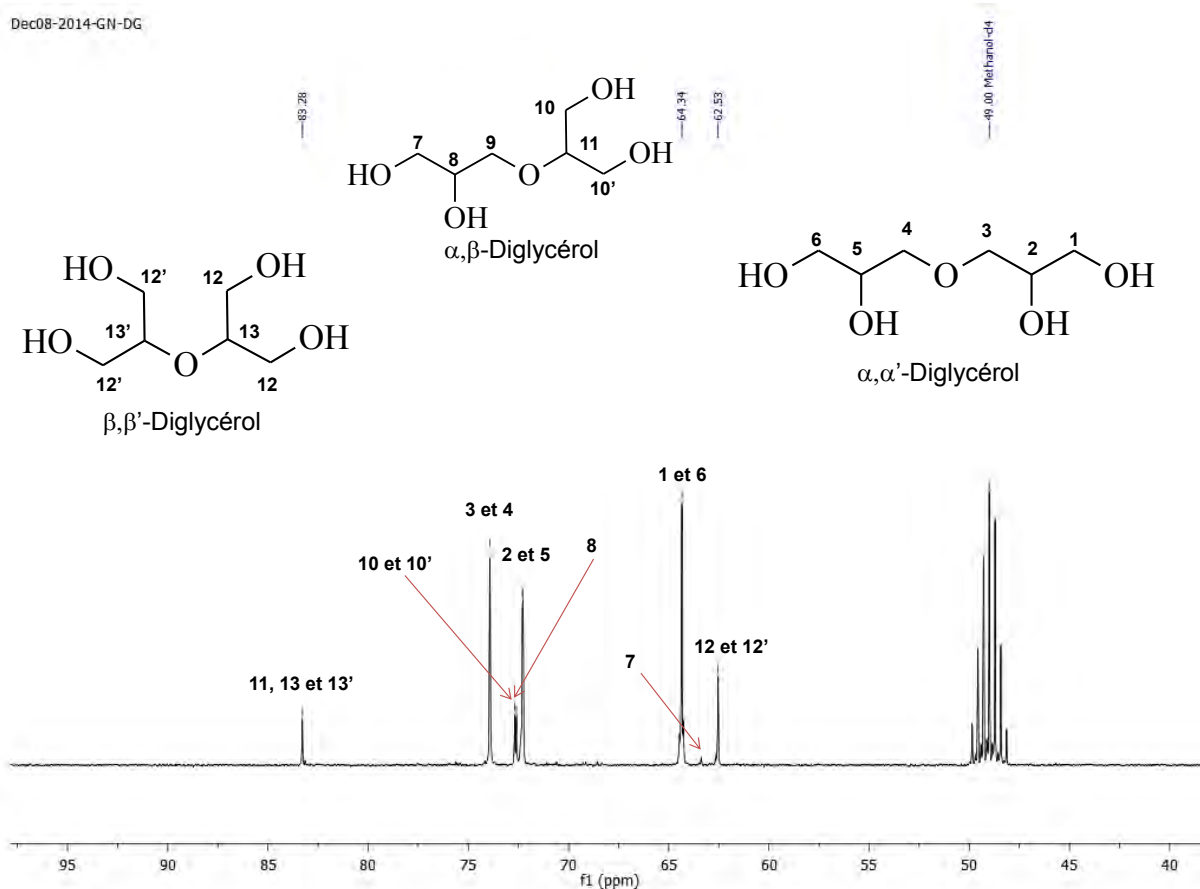


Figure II-32 : Analyse RMN  $^{13}\text{C}$  du diglycérol dans du méthanol deutéré.

La Figure II-33 montre la RMN du carbone DEP-135 du diglycérol. Sur ce spectre, nous distinguons aussi les carbones correspondant aux trois types de diglycérol. Concernant le  $\alpha,\alpha'$ -diglycérol, le pic à 64,34 ppm correspond bien aux deux carbones des deux  $\text{CH}_2$  aux position 1 et 6. Le pic à 72,27 ppm correspond aux deux carbones des deux  $\text{CH}$  orientés vers le bas portant les fonctions hydroxyles secondaires aux positions 2 et 5. Enfin, le pic à 73,92 ppm orienté vers le haut correspond aux deux carbones portant la fonction éther aux positions 3 et 4.

Le  $\alpha,\beta$ -diglycérol a aussi été identifié sur le spectre de la Figure II-33 par les pics à 63,37 ppm et à 72,60 ppm orientés respectivement vers le haut pour le  $\text{CH}_2$  en position 7 et vers le bas pour le  $\text{CH}$  en position 8. Il est aussi confirmé par le pic à 72,68 ppm orienté vers le haut correspondant aux carbones du  $\text{CH}_2$  aux positions 10 et 10'. La présence du  $\beta,\beta'$ -diglycérol est confirmé ici avec le pic orienté vers le haut à 62,53 ppm correspondant aux carbones en position 12.

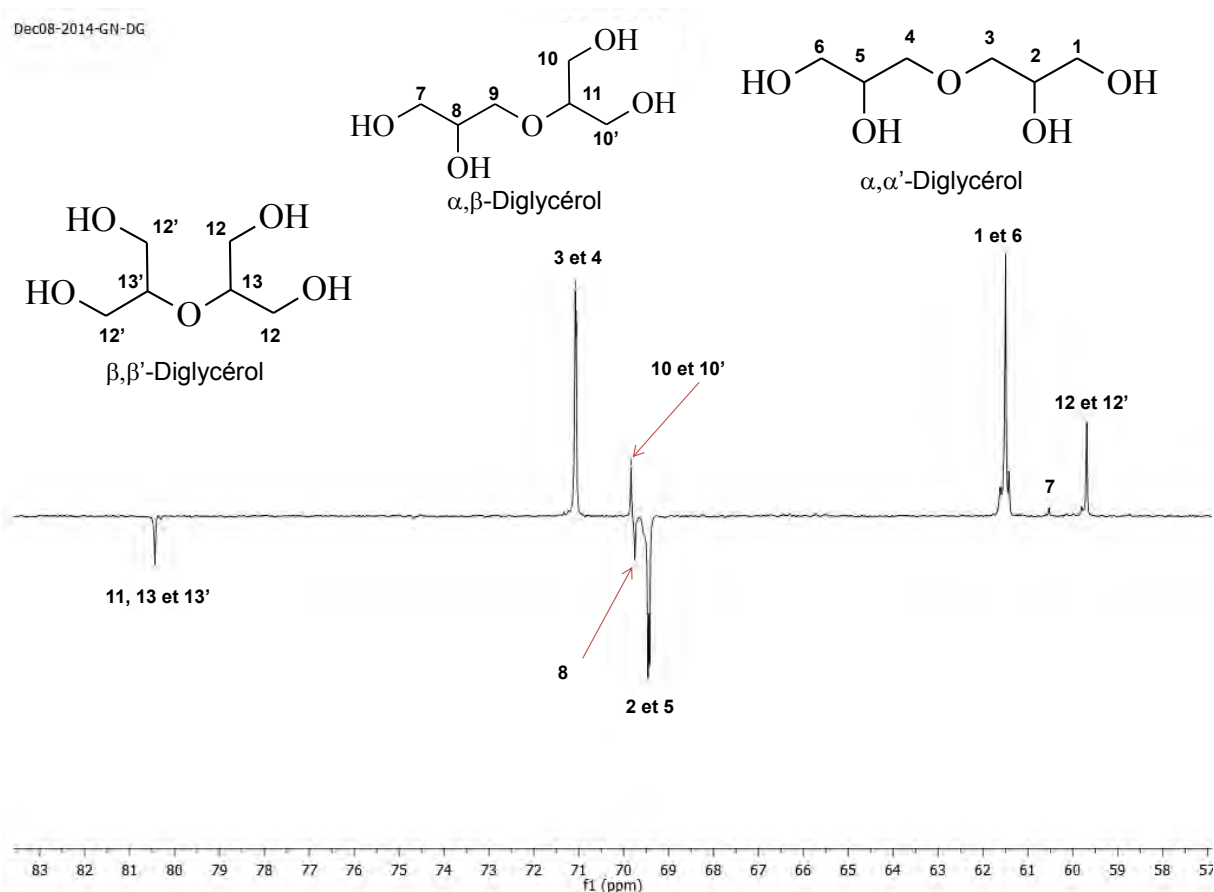


Figure II-33 : Analyse RMN Carbone DEP-135 du diglycérol dans du méthanol deutéré.

#### Analyse par spectroscopie infra-rouge (IRFT) :

Le diglycérol a aussi été caractérisé par IRFT. Nous retrouvons les fonctions caractéristiques du diglycérol à savoir les bandes à  $1044\text{ cm}^{-1}$  et à  $1126\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison C-O la fonction alcools primaires et secondaires. La bande à  $1249,71\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-O de la fonction éther. Nous retrouvons aussi la large bande à  $3367\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H des fonctions hydroxyles. Cette analyse FTIR est en accord avec la RMN. Cependant elle ne permet pas d'identifier les différentes formes de diglycérol présents dans le mélange.

#### II.1.2.2.2. Analyse structurale du monoundécénoate de diglycérol (MUDG, $R_f = 0$ )

La molécule dont le  $R_f = 0$  dans le mélange chloroforme/méthanol (97 :03, v/v) a été analysée par RMN du proton, par RMN du carbone 13 et par spectrométrie de masse afin de caractériser la structure de cette molécule.

### Caractérisation par RMN $^1\text{H}$ :

Sur le spectre de la Figure II-34, les déplacements chimiques entre 5,70 et 5,89 ppm et les déplacements chimiques entre 4,89 – 5,02 ppm correspondent aux protons caractéristiques de la double liaison vinylique respectivement du CH en position 10 et du  $\text{CH}_2$  en position 11. Les protons des carbones aux positions 2 ; 3 ; 4 à 8 et 9 de la chaîne undécylénique donnent des déplacements chimiques respectivement entre 2,28 - 2,37 ppm, entre 1,56 - 1,65 ppm, entre 1,24 - 1,44 ppm et entre 1,96 - 2,09 ppm. Le multiplet entre 3,45 – 4,25 ppm correspond aux protons caractéristiques de la tête diglycérol linéaire de l' $\alpha$ -monoundécénoate de diglycérol linéaire ( $\alpha$ -MUDG). Le pic entre 4,12 et 4,24 ppm correspond aux protons du carbone en position 12. Les pics entre 4,06 et 4,12 ppm et entre 3,97 et 4,06 ppm correspondent aux protons 13 et 16. Le déplacement chimique entre 3,73 et 3,89 ppm est attribué aux protons en position 17 et le multiplet compris entre 3,45 et 3,72 ppm correspond aux quatre protons aux positions 14 et 15 porté par les deux carbones portant la fonction éther. La forme  $\beta$ -MUDG et les autres monoesters de diglycérol  $\alpha,\beta$  et de diglycérol  $\beta,\beta'$  n'ont pas été identifiés ici. Cependant, la complexité du multiplet entre 3,4 et 4,3 ppm peut masquer la présence de ces monoesters dans le produit isolé.

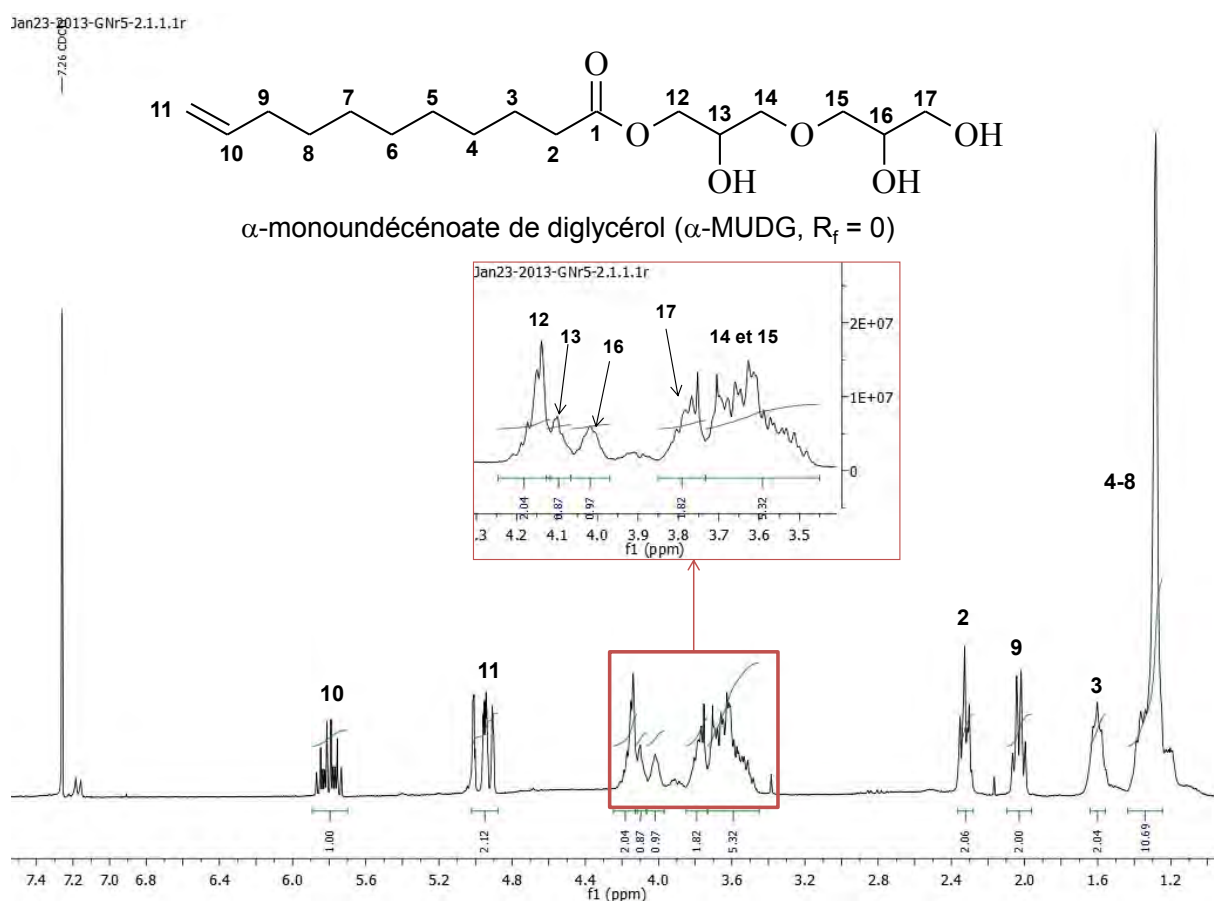


Figure II-34 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du MUDG dans du chloroforme deutéré.

### Caractérisation par RMN $^{13}\text{C}$ :

La RMN du carbone 13 (Figure II-35) vient en appui à la RMN du proton. Nous retrouvons le déplacement chimique correspondant au carbone du carbonyle caractéristique de la fonction ester à 174,09 ppm et celui des carbones de la double liaison à 114,31 ppm ( $\text{CH}_2$ ) en position 11 et 139,28 ppm ( $\text{CH}$ ) en position 10. Nous retrouvons aussi les déplacements chimiques des carbones 2 à 9 compris entre 24,99 ppm et 34,27 ppm de la chaîne undécylénique. La forme  $\alpha$ -MUDG est confirmée par le carbone à 72,25 ppm correspondant au carbone 12 portant l'hydroxyle estérifié du diglycérol. Le carbone à 70,66 ppm correspond au carbone en position 13 du côté estérifié du diglycérol et le carbone à 68,77 ppm correspond au carbone en position 16 portant l'hydroxyle du côté non-estérifié du diglycérol estérifié en 12. Les carbones portant la fonction éther du diglycérol donnent des déplacements à 64,71 ppm et 64,82 ppm. Enfin, le carbone en position 17 portant l'hydroxyle primaire donne un déplacement à 63,63 ppm. La Figure II-35 montre le spectre RMN du carbone 13 et du carbone DEPT-135 (encadré orangé) du  $\alpha$ -MUDG isolé par chromatographie sur gel de silice. Cette analyse est en accord avec l'analyse RMN du carbone de la même molécule réalisée par Kumar, *et al.*, (1989) [36].

La RMN du DEP-135 du carbone (Figure II-35) vient en complément de la RMN du carbone 13. En effet, le spectre du carbone DEP-135 montre les carbones aux positions 12, 14, 15 et 17 des carbones des  $\text{CH}_2$  et les carbones 13 et 12 sont des  $\text{CH}$ . Nous ne trouvons pas les carbones caractéristiques des autres formes de monoesters de diglycérol.

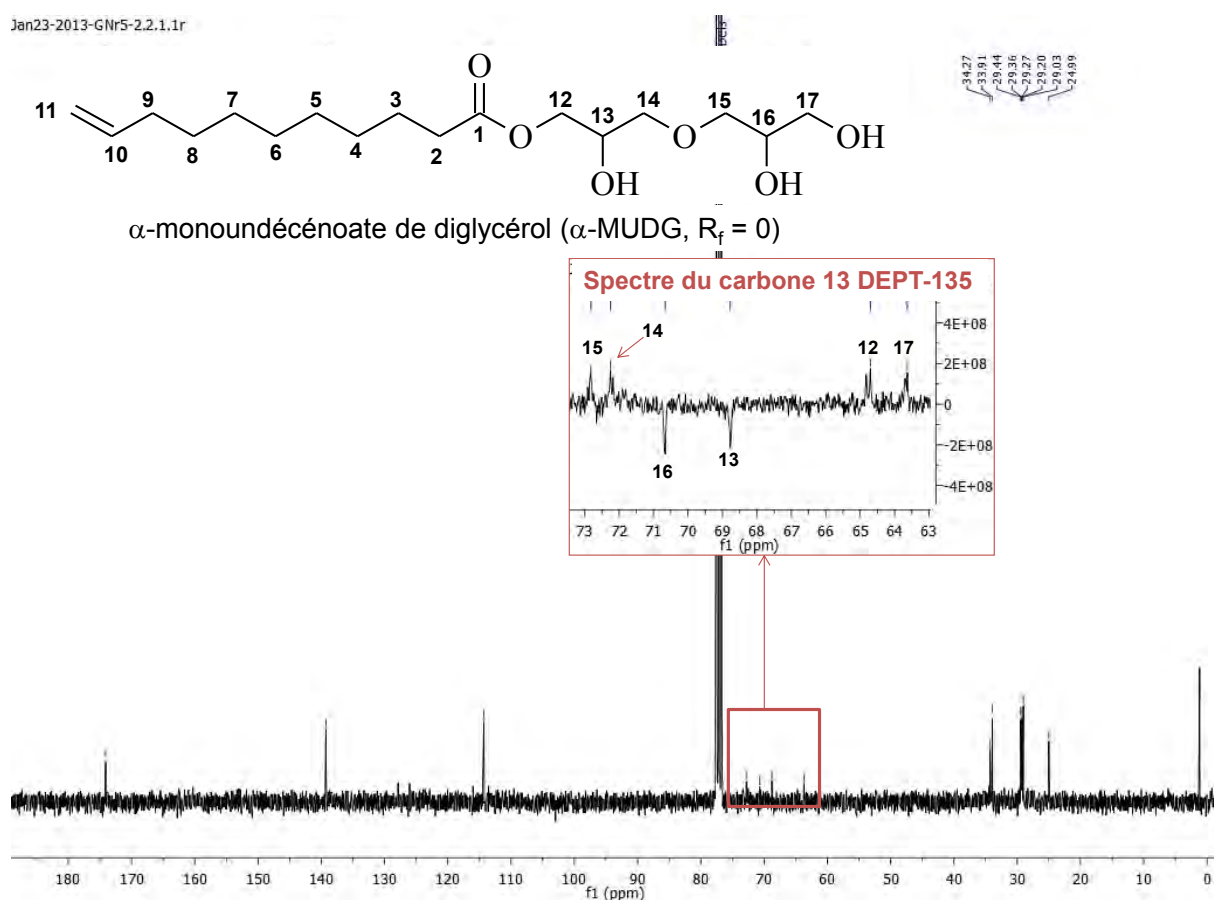


Figure II-35 : Analyse RMN 13C et carbone DEPT-135 (encadré orangé) du MUDG.

### Caractérisation par spectrométrie de masse :

La Figure II-36 présente les différents fragments du MUDG obtenus par la spectrométrie de masse. Le fragment à  $m/z = 315$  correspond à la perte d'une molécule d'eau par le MUDG lors de son ionisation. Le pic à  $m/z = 241$  correspond à la perte d'un fragment glycérol du MUDG. Le pic à  $m/z = 149$  est dû à la perte du fragment diglycérol et le pic à  $m/z = 131$  correspond à la perte d'une molécule d'eau de ce fragment lors de son ionisation.

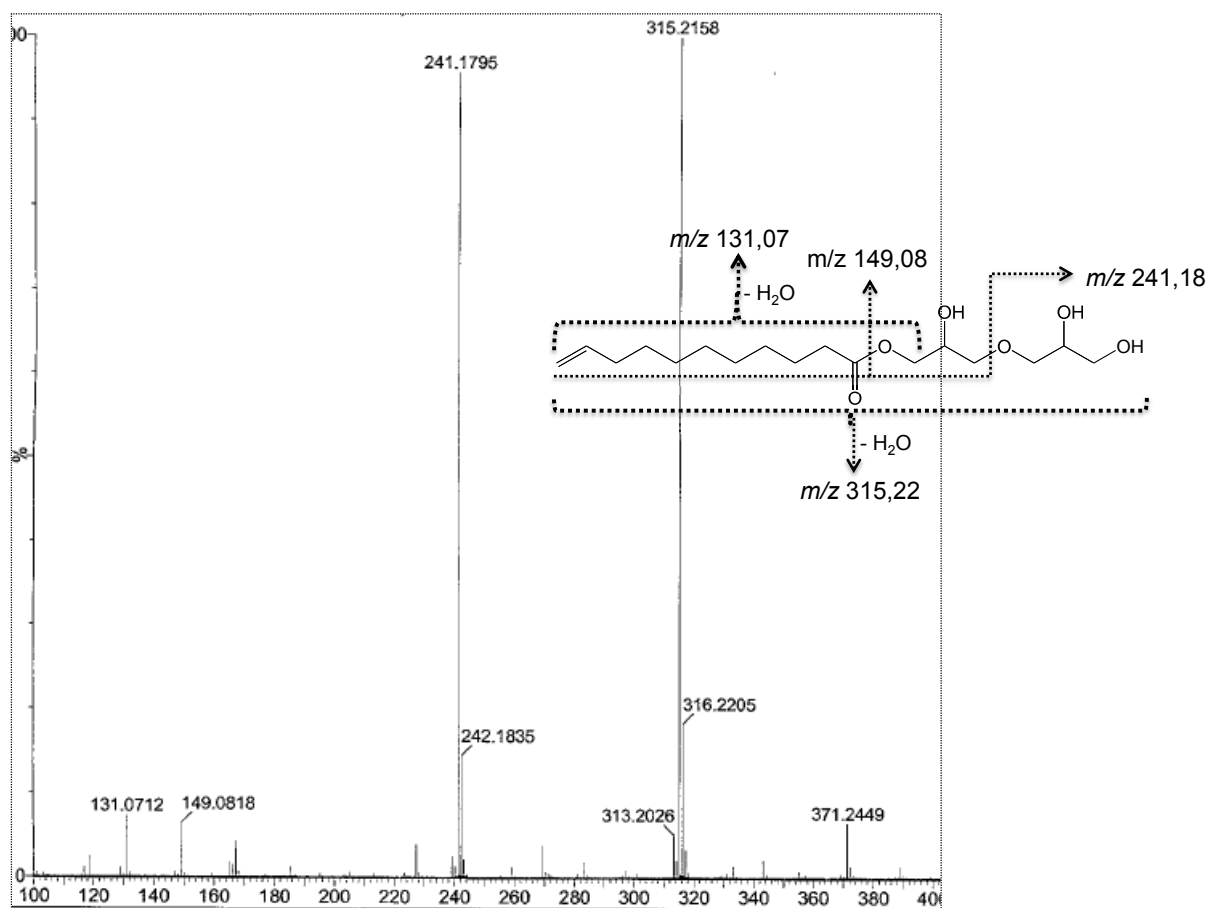


Figure II-36 : Analyse de spectrométrie de masse du  $\alpha$ -MUDG.

### Analyse par spectroscopie infra-rouge (IRFT) :

L'analyse IRFT est en accord avec l'analyse RMN et spectrométrie de masse. En effet, nous avons identifié les bandes caractéristiques de la double liaison terminale de l'AU à  $1641\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C-C et à  $3078\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C-H. La forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester à  $1740\text{ cm}^{-1}$  et la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H des  $\text{CH}_2$  à  $2856\text{ cm}^{-1}$  et  $2927\text{ cm}^{-1}$ . Notons aussi la présence de la bande à  $3398\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons O-H des fonctions hydroxyles libres du MUDG.

### Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La Figure II-37 montre le thermogramme obtenu par ATG du MUDG. Sur ce thermogramme, nous voyons une légère perte de masse du MUDG de 3,86% jusqu'à 200°C. La dégradation totale du MUDG est effective à partir de 500°C. le profil thermique montre une très bonne stabilité du MUDG.

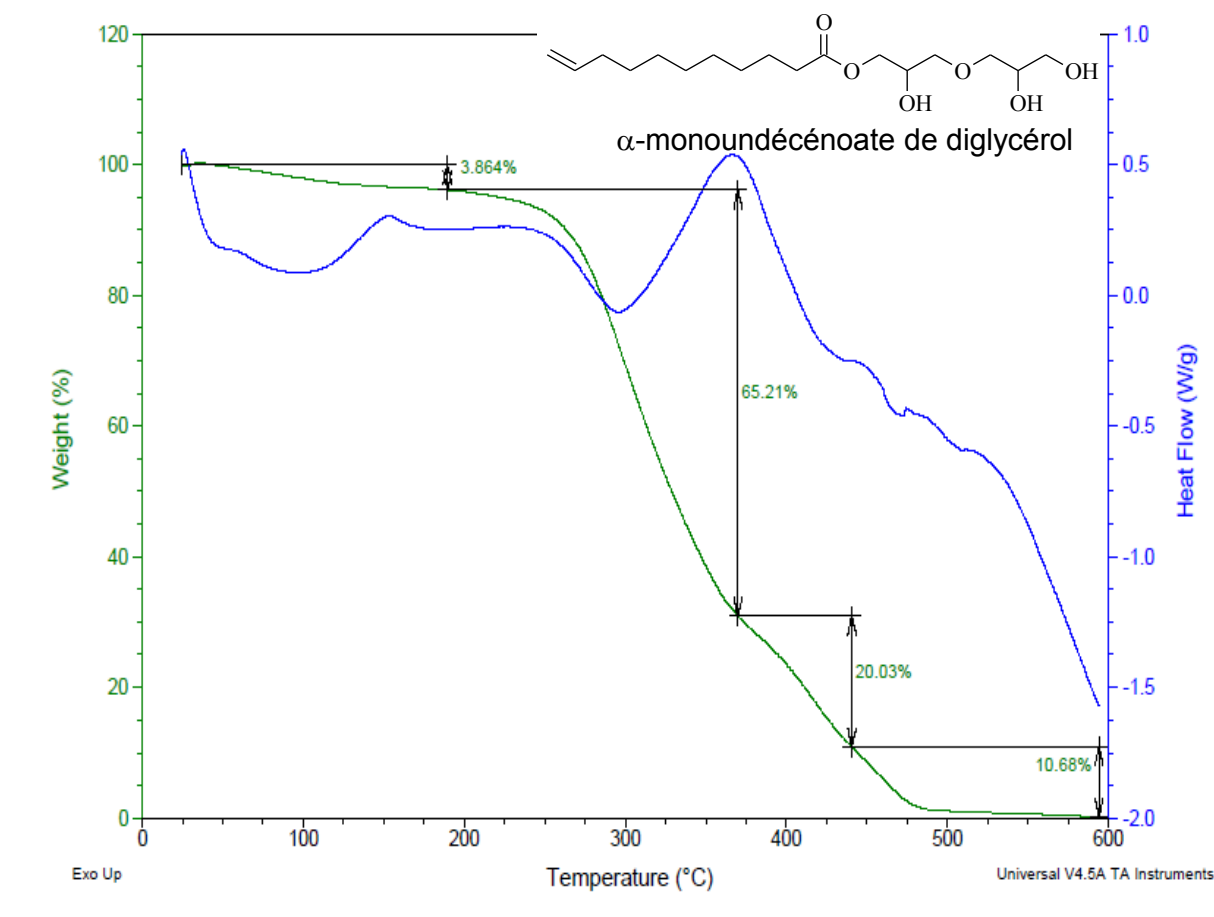


Figure II-37 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du MUDG.

#### II.1.2.2.3. Analyse structurale du diundécénoate de diglycérol (DUDG, $R_f = 0,10$ )

##### Caractérisation par RMN $^1H$ :

L'analyse RMN du proton montre les déplacements chimiques des protons caractéristiques de la chaîne undécylénique. En effet, le spectre RMN du proton montre les déplacements chimiques qui caractérisent les protons de la double liaison terminale 2H des deux CH entre 5,70 – 5,89 ppm en position 10 et les 4H des deux  $CH_2$  entre 4,89 – 5,02 ppm en position 11. Aussi, on voit la présence des autres protons de la chaîne undécylénique par des multiplets aux positions 2 ; 3 ; 4-8 et 9 qui sortent respectivement à 2,28 - 2,37 ppm, 1,56 - 1,65 ppm, 1,24 - 1,44 ppm et 1,96 - 2,09 ppm. Les deux multiplets entre 3,43 – 3,86 ppm et entre 3,95 – 4,25 ppm montrent deux types de protons sur la tête diglycérol. Nous avons des protons moins déblindés à 3,43 – 3,86 ppm qui correspondent aux quatre protons portés par les deux carbones portant la fonction éther et des deux protons aux positions 13 et 16 et des protons plus déblindés à 3,95 – 4,25 ppm

correspondent aux quatre protons portés par les deux carbones aux positions 12 et 17 du diglycérol estérifié dans ces positions.

Les multiplets entre 5,14 ppm et 5,28 ppm et entre 5,35 ppm et 5,45 ppm correspondent respectivement au proton du CH en position 13' estérifié du  $\alpha,\beta$ -DUDG (5,14 – 5,28 ppm) du diglycérol linéaire  $\alpha,\alpha'$  et aux protons des deux CH en position 13'' et 16'' estérifiées du  $\alpha,\beta'$ -DUDG ou du  $\beta,\beta'$ -DUDG du diglycérol linéaire  $\alpha,\alpha'$ . Les équations II-5, II-6 et II-7 permettent de déterminer les proportions de chaque diester de diglycérol.

$$\% \alpha,\alpha'-\text{DUDG} = 100 - (\% \alpha,\beta-\text{DUDG} + \% \alpha,\beta'-\text{DUDG}) \quad \text{équation II-5}$$

$$\% \alpha,\beta-\text{DUDG} = 100 \times \frac{H_{13''}}{H_{10/2}} \quad \text{équation II-6}$$

$$\% \alpha,\beta'-\text{DUDG} = 100 \times \frac{H_{16'}}{H_{10/2}} \quad \text{équation II-7}$$

Ainsi, nous sommes en présence de trois types de diesters de diglycérol. Dans ce mélange isolé de diester de diglycérol, nous avons 61% de  $\alpha,\alpha'$ -DUDG, 31% de  $\alpha,\beta$ -DUDG et 8% de  $\alpha,\beta'$ -DUDG (ou  $\beta,\beta'$ -DUDG) calculés à partir de l'intégration des pics caractéristique de chaque ester de diglycérol.

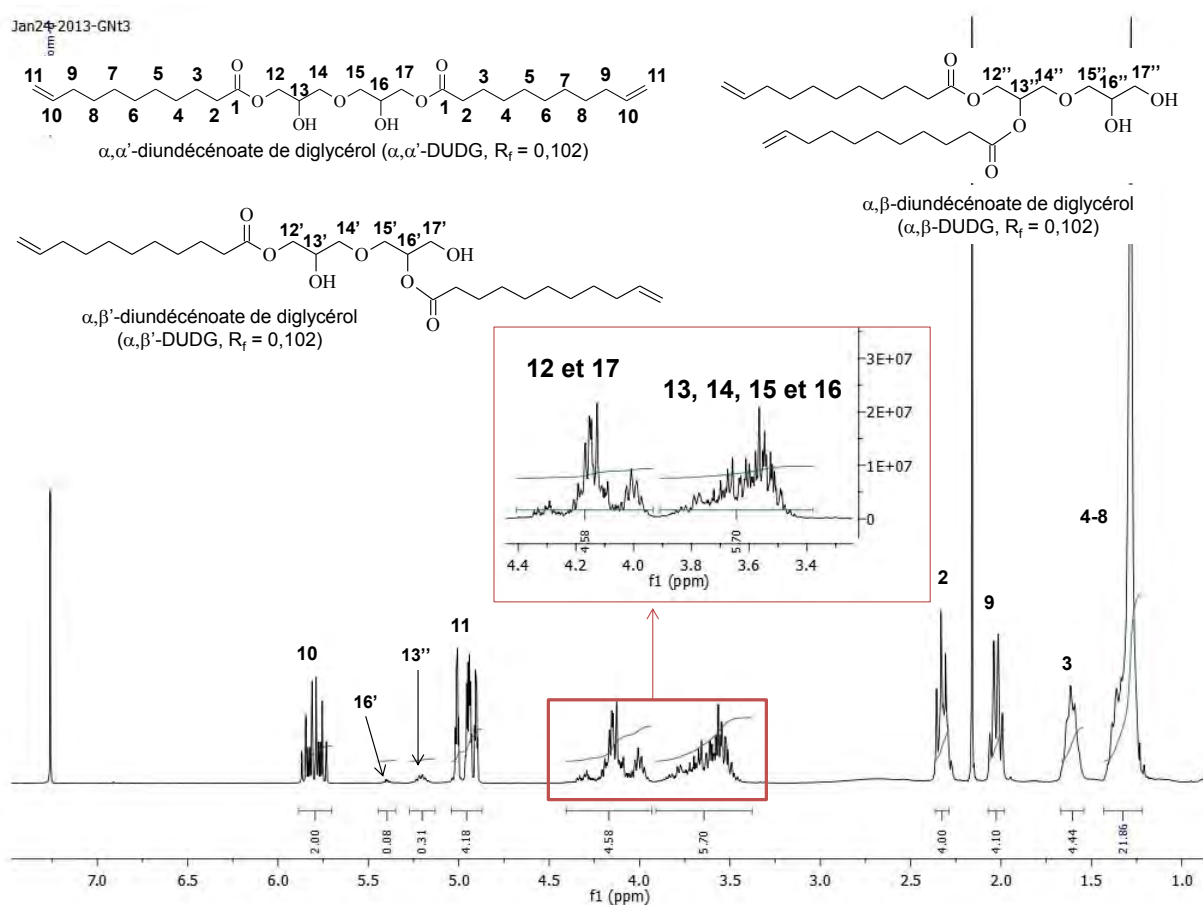
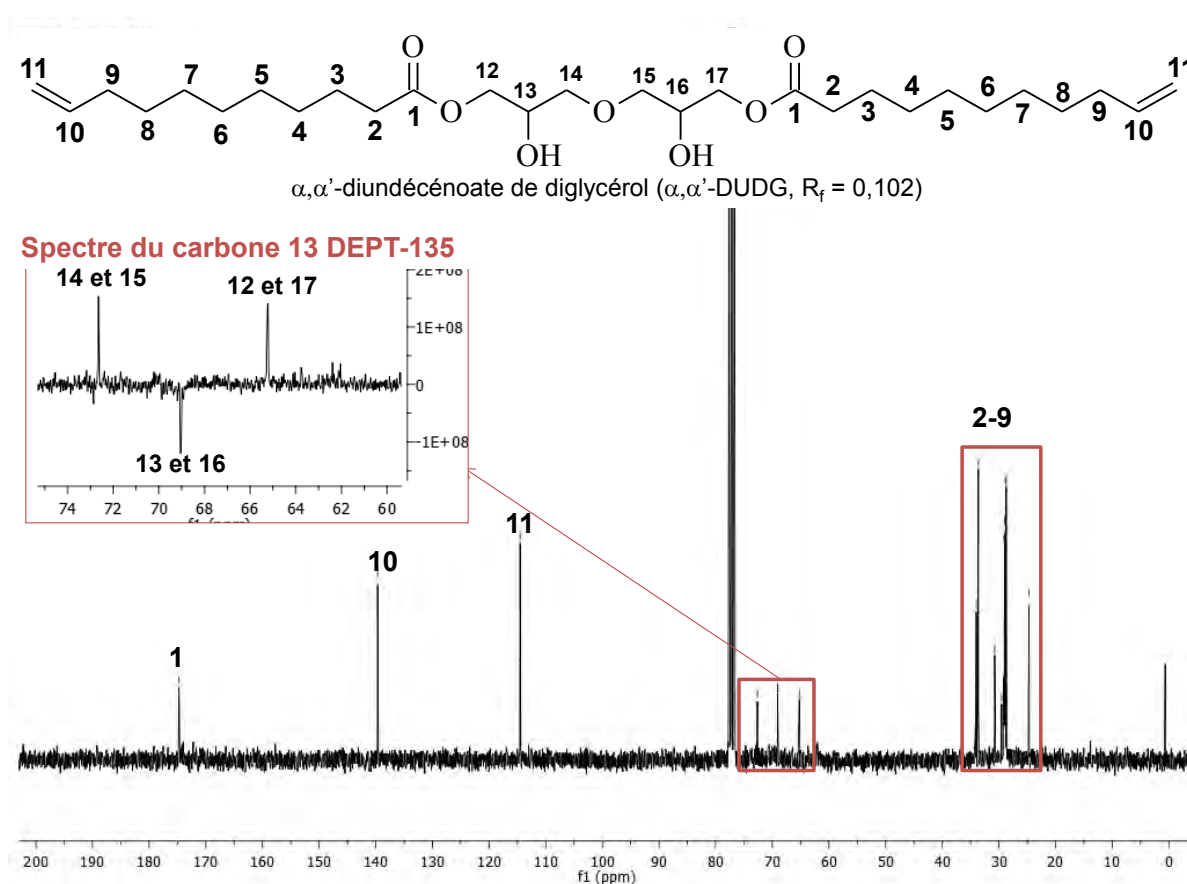


Figure II-38 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du  $\alpha,\alpha'$ -DUDG dans du chloroforme deutéré.

### Caractérisation par RMN $^{13}\text{C}$ :

La Figure II-39 présente la RMN du carbone 13 et la RMN du carbone 13 DEPT du diundécénoate de diglycérol. Six pics correspondent aux six carbones du diglycérol. Ces pics regroupés deux à deux sortent respectivement à 64,71 ppm et 64,82 ppm pour les deux carbones aux positions 14 et 15, les pics à 68,77 ppm (en position 16) et à 70,66 ppm (en position 13) correspondent aux deux carbones CH portant les hydroxyles secondaires du diglycérol. Le pic à 72,25 ppm correspond aux carbones en positions 12 et 17. Ce pic montre que l'estérification du diglycérol par l'acide undécylénique se fait sur les hydroxyles primaires en positions 12 et 17. Cette analyse confirme la présence de l' $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de diglycérol symétrique. Sur la RMN du carbone 13 et du DEP-135 nous observons les carbones caractéristiques des autres formes de diundécénoates de diglycérol ( $\alpha,\beta$ -DUDG et  $\alpha,\beta'$ -DUDG ou  $\beta,\beta'$ -DUDG).



### Caractérisation par spectrométrie de masse :

Sur la Figure II-40 la présence du pic à  $m/z = 481$  correspond à la perte d'une molécule d'eau par le  $\alpha,\alpha'$ -DUDG. Le pic à  $m/z = 315$  montre la perte du fragment undécylénique sur le diester symétrique. Le pic à  $m/z = 241$  correspond à la perte d'une partie du  $\alpha,\alpha'$ -DUDG constitué d'une partie glycérol et de la chaîne undécylénique. L'ensemble de ces fragments identifié sur le spectromètre de masse correspond bien à la structure du diundécénoate de diglycérol.



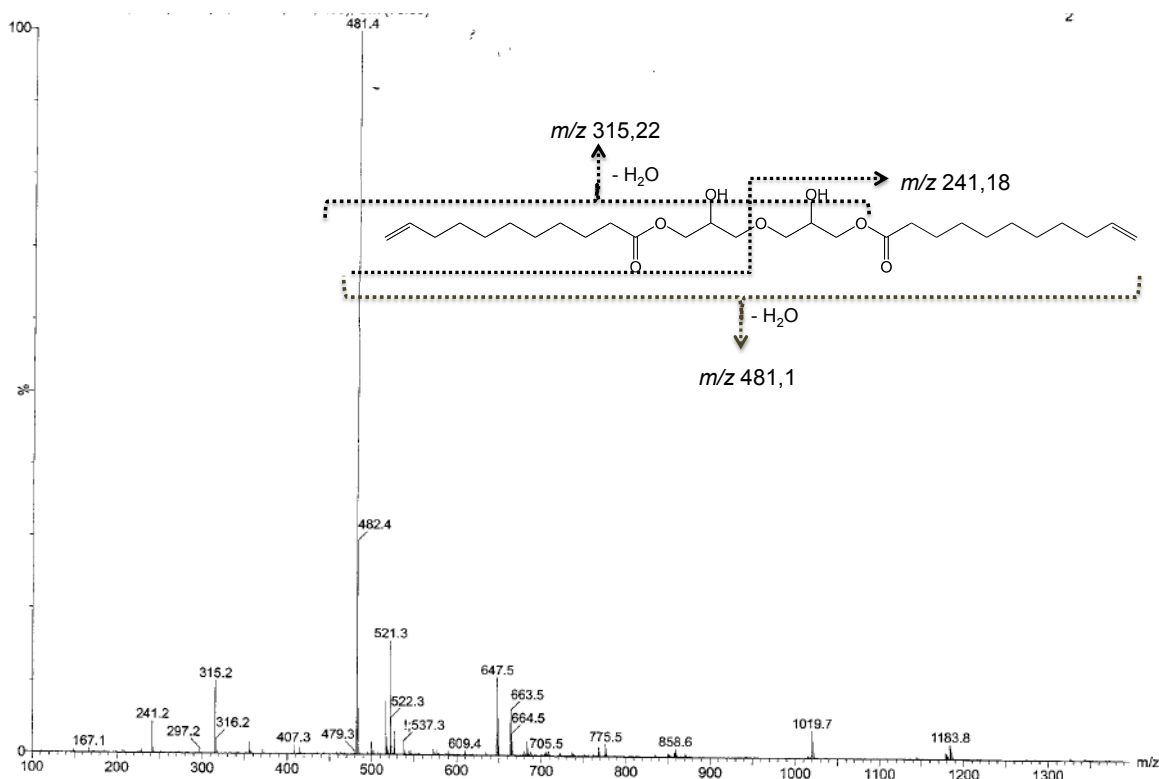


Figure II-40 : Analyse par spectrométrie de masse du  $\alpha,\alpha'$ -DUDG.

#### Analyse par spectroscopie infra-rouge :

L'analyse IRFT est en accord avec l'analyse RMN et l'analyse par spectrométrie de masse. En effet, nous avons identifié les bandes caractéristiques de la double liaison terminale de l'AU à  $1641\text{ cm}^{-1}$  (la liaison C-C) et à  $3077\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C-H. La forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester à  $1740\text{ cm}^{-1}$  et la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H des  $\text{CH}_2$  à  $2855\text{ cm}^{-1}$  et  $2927\text{ cm}^{-1}$ . Nous notons aussi la présence de la bande à  $3428\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons O-H des fonctions hydroxyles libres du DUDG.

#### II.1.2.2.4. Analyse structurale du triundécénoate de diglycérol (TUDG, $R_f = 0,61$ )

##### Caractérisation par RMN $^1\text{H}$ :

La RMN du proton montre que la molécule isolée est le  $\alpha,\beta,\alpha'$ -triundécénoate de diglycérol. En effet, nous identifions les protons caractéristiques de la double liaison terminale à  $\text{C}_{11}$  et  $\text{C}_{10}$  qui sortent respectivement entre  $4,86 - 5,05\text{ ppm}$  et à  $5,80\text{ ppm}$ . Nous identifions aussi les protons des carbones  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_{4-8}$  dont les déplacements chimiques sont respectivement à  $2,31\text{ ppm}$ , à  $2,03\text{ ppm}$ , à  $1,60\text{ ppm}$  et entre  $1,14\text{ ppm}$  et  $1,44\text{ ppm}$ .

Les protons du diglycérol permettent de confirmer la structure du triester de diglycérol. En effet, le multiplet entre  $3,21\text{ ppm}$  et  $4,46\text{ ppm}$  correspond aux neuf protons des carbones  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{15}$ ,  $\text{C}_{16}$  et  $\text{C}_{17}$ . Le proton du CH en position 13 caractéristique du triundécénoate de diglycérol est plus déblindé et sort entre  $5,12$  et  $5,25\text{ ppm}$ . Il donne un multiplet. La Figure II-41 montre le spectre RMN du proton obtenu. Nous

observons un proton entre 5,32 ppm et 5,46 ppm caractéristique de l'isomère  $\alpha,\beta,\beta'$ -triundécénoate de diglycérol. Les équations II-8 et II-9 permettent de déterminer les proportions du  $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG et du  $\alpha,\beta,\beta'$ -TUDG.

$$\% \alpha,\beta,\alpha'\text{-TUDG} = \frac{H_{13}}{H_{13} + H_{16'}}$$

équation II-8

$$\% \alpha,\beta,\beta'\text{-TUDG} = \frac{H_{16'}}{H_{13} + H_{16'}}$$

équation II-9

De ce fait le TUDG est un mélange constitué à de 91% de la forme  $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG et 9 % de la forme  $\alpha,\beta,\beta'$ -TUDG.

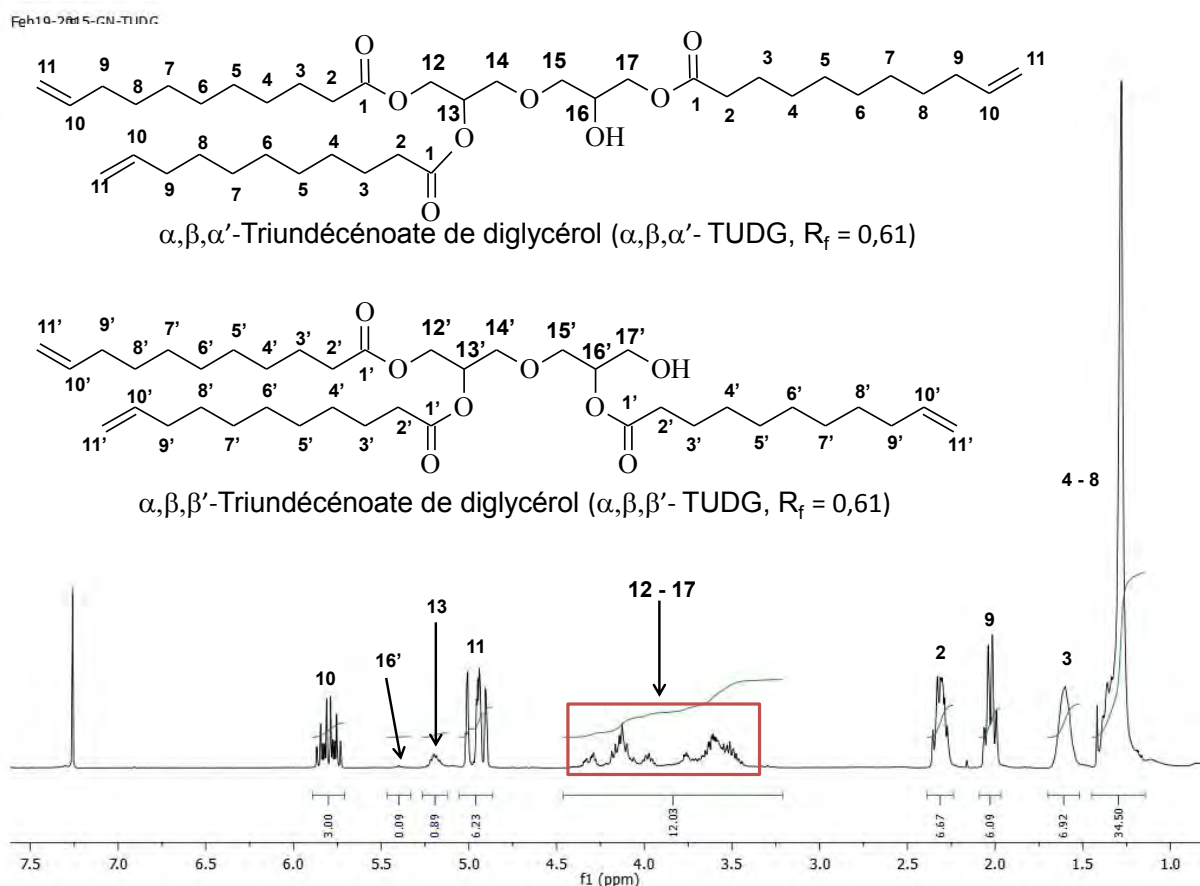


Figure II-41 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du  $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG dans du chloroforme deutéré.

### Caractérisation par RMN $^{13}\text{C}$ :

La RMN du carbone 13 et la RMN du carbone 13 DEPT-135 est donnée par la Figure II-42. Sur les spectres du carbone 13 et du DEPT-135, nous identifions clairement les carbones du diglycérol triestérifié. Les carbones portant la fonction éther  $\text{C}_{14}$  et  $\text{C}_{15}$  sortent à 69,98 ppm et à 72,55 ppm. Le fort déblindage du carbone  $\text{C}_{15}$  est dû au fait qu'il soit à proximité du carbone CH portant la fonction  $-\text{OH}$ . Or, le  $\text{C}_{14}$  est à proximité du CH du  $\text{C}_{13}$  estérifié d'où le blindage. Les deux carbones des CH à  $\text{C}_{13}$  et à  $\text{C}_{16}$  sont respectivement à 69,93 ppm et à 68,88 ppm. Le  $\text{C}_{13}$  du CH est fortement déblindé à cause de la fonction ester qui est un groupement électroattracteur. Les carbones en  $\text{C}_{12}$  et  $\text{C}_{17}$  estérifiés ont des déplacements chimiques de 62,42 ppm et 65,24 ppm. Nous retrouvons aussi les deux carbones de la double liaison

terminale à 114,31 ppm ( $C_{11}$ ) et à 139,28 ppm ( $C_{10}$ ) et les carbones des carbonyles des fonctions esters à 173,16 ppm. Ce spectre ne nous montre pas la présence des carbones de l'isomère  $\alpha,\beta,\beta'$ -triundécénoate de diglycérol. De plus les déplacements chimiques observés sont complètement différents du MUDG et du DUDG. Cette analyse ne permet pas d'identifier l'isomère  $\alpha,\beta,\beta'$ -TUDG.

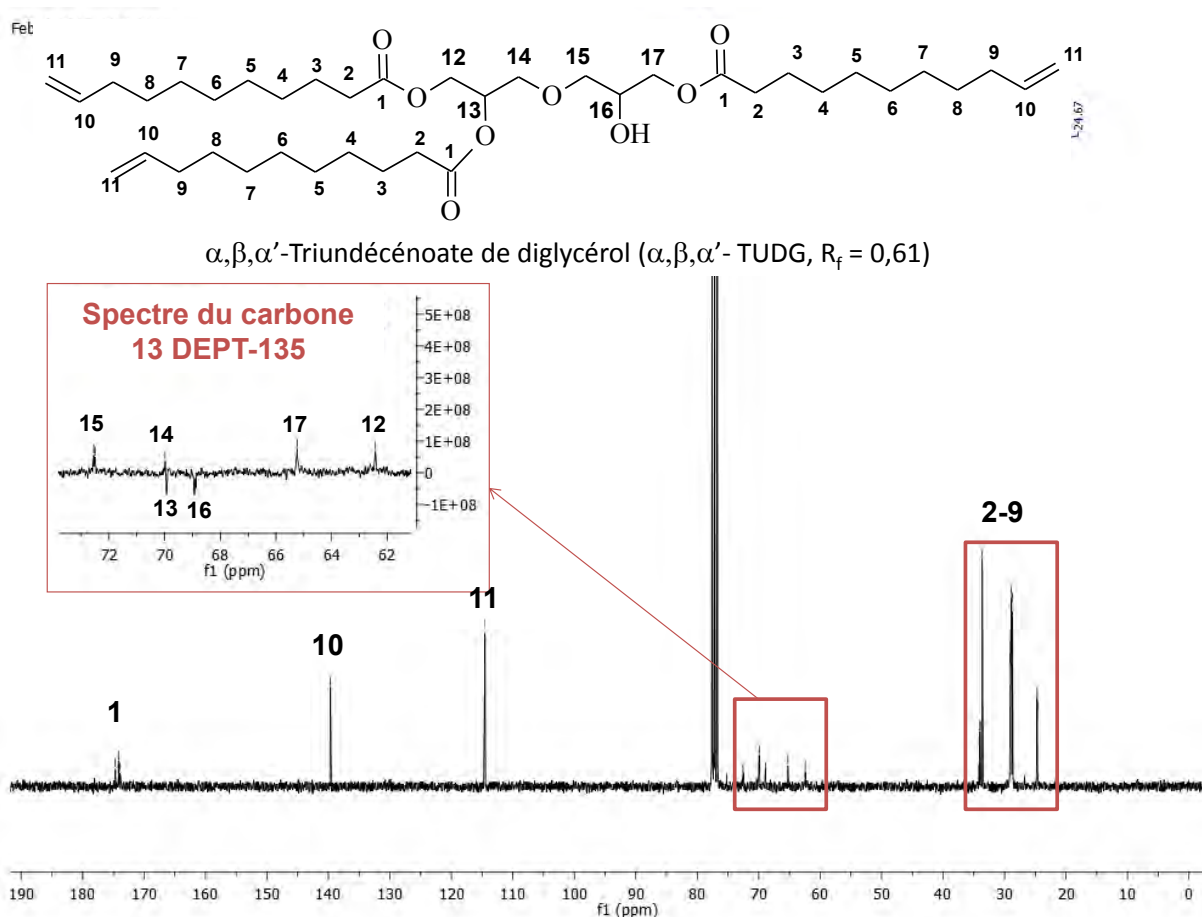


Figure II-42 : Analyse RMN du carbone 13 et carbone 13 DEPT-135 (encadré orange) dans du chloroforme deutéré du  $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG.

### Caractérisation par spectrométrie de masse :

La Figure II-43 montre le spectre de masse obtenu par DCI/CH<sub>4</sub>. L'analyse confirme que la molécule isolée est le triundécénoate de diglycérol. En effet, le triundécénoate de diglycérol a pour masse molaire 664,952 g/mol, la perte d'une molécule d'eau donne le fragment à  $m/z$  648. Le fragment à  $m/z$  481 est dû à la perte d'une chaîne undécylénique. Ce fragment a déjà été observé dans la spectrométrie de masse du DUDG. Le pic à  $m/z$  407 correspond à la perte du fragment monoester de glycérol. Les fragments à  $m/z$  315 et à  $m/z$  241 correspondent respectivement à la perte de deux chaînes undécyléniques du triundécénoate de diglycérol et à la perte d'un fragment monoester de glycérol et d'une chaîne undécylénique. L'ensemble de ces fragments montrent que nous avons isolé le triundécénoate de diglycérol.

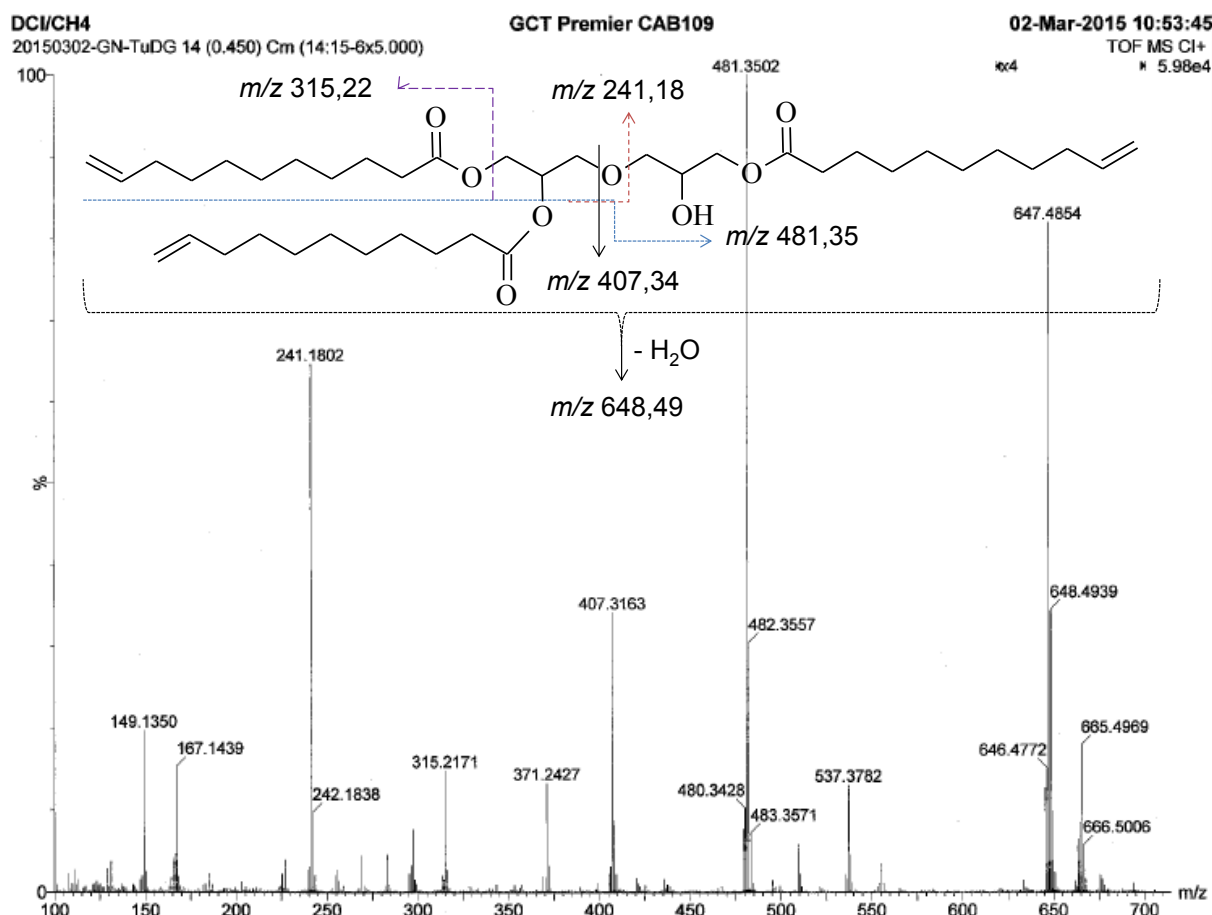


Figure II-43 : Analyse par spectrométrie de masse du  $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG.

#### Analyse par spectroscopie infra-rouge (IRFT) :

L'analyse IRFT en accord avec les analyses par spectrométries RMN ( $^1H$  et  $^{13}C$ ) et spectrométrie de masse. En effet, nous retrouvons les bandes à  $1239\text{ cm}^{-1}$  et à  $1741\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation des liaisons C-O et C=O des fonctions esters. Les bandes à  $2855\text{ cm}^{-1}$ , à  $2927\text{ cm}^{-1}$ , à  $1462\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne et la vibration déformation des liaisons C-H des  $CH_2$ . Les bandes de la double liaison terminale sortent à  $1641\text{ cm}^{-1}$  et à  $3077\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation respective de la liaison C-C et de la liaison C-H de la double liaison. A  $3460\text{ cm}^{-1}$ , nous avons la large bande de la liaison O-H de la fonction hydroxyle.

#### II.1.2.2.5. Analyse structurale du tétraundécénoate de diglycérol (TéUDG, $R_f = 0,89$ )

##### Caractérisation par RMN $^1H$ :

La structure du tétraundécénoate de diglycérol est peu connue dans la littérature. Nous avons réalisé l'analyse RMN du TéUDG dans du chloroforme deutéré. Ce spectre montre les protons caractéristiques des quatre chaînes undécyléniques dont les déplacements chimiques sont respectivement le multiplet entre 1,16 et 1,46 ppm qui correspond aux seize protons portés par les carbones 4 à 8. Les multiplets à 1,53-1,70 ppm, à 1,97 – 2,09 ppm et à 2,24 – 2,36 ppm correspondent aux quatre protons en positions 3, aux quatre protons en positions 9 et aux quatre protons en positions 2. Nous retrouvons aussi les déplacements

chimiques caractéristiques des protons de la double liaison dont les valeurs sont 4,88 – 5,05 ppm pour les protons en positions 10 et 5,71 – 5,89 ppm pour les protons en positions 11. La structure du TéUDG est identifiée par la présence des protons propres aux carbones portant la fonction éther du diglycérol dont le multiplet sort entre 3,45 et 3,80 ppm. Les protons portés par les carbones  $\alpha$  et  $\alpha'$  du diglycérol estérifié sont identifiés par la présence du multiplet entre 4,00 et 4,40 ppm. La présence du déplacement chimique entre 5,10 et 5,25 ppm correspond aux deux protons en positions 13 et 16 du diglycérol estérifié. Nous voyons sur la Figure II-44 que ces protons du diglycérol estérifié totalement ont des déplacements chimiques bien différents de l'AU, du  $\alpha$ -MUDG et du  $\alpha,\alpha'$ -DUDG. En effet, les protons en position 13 et 16 sont très déblindés par rapport aux protons  $\alpha$  et  $\alpha'$  du fait de l'estérification des hydroxyles secondaires portés par les carbones qui portent ces protons 13 et 16. Dans la littérature, les déplacements chimiques sont très peu connus. Seul *Brito et al.*, (2014) [38] ont identifié une partie des protons de la tête diglycérol du tétraundécénoate de diglycérol correspondant aux protons en positions 12 et 17 et en positions 14 et 15.

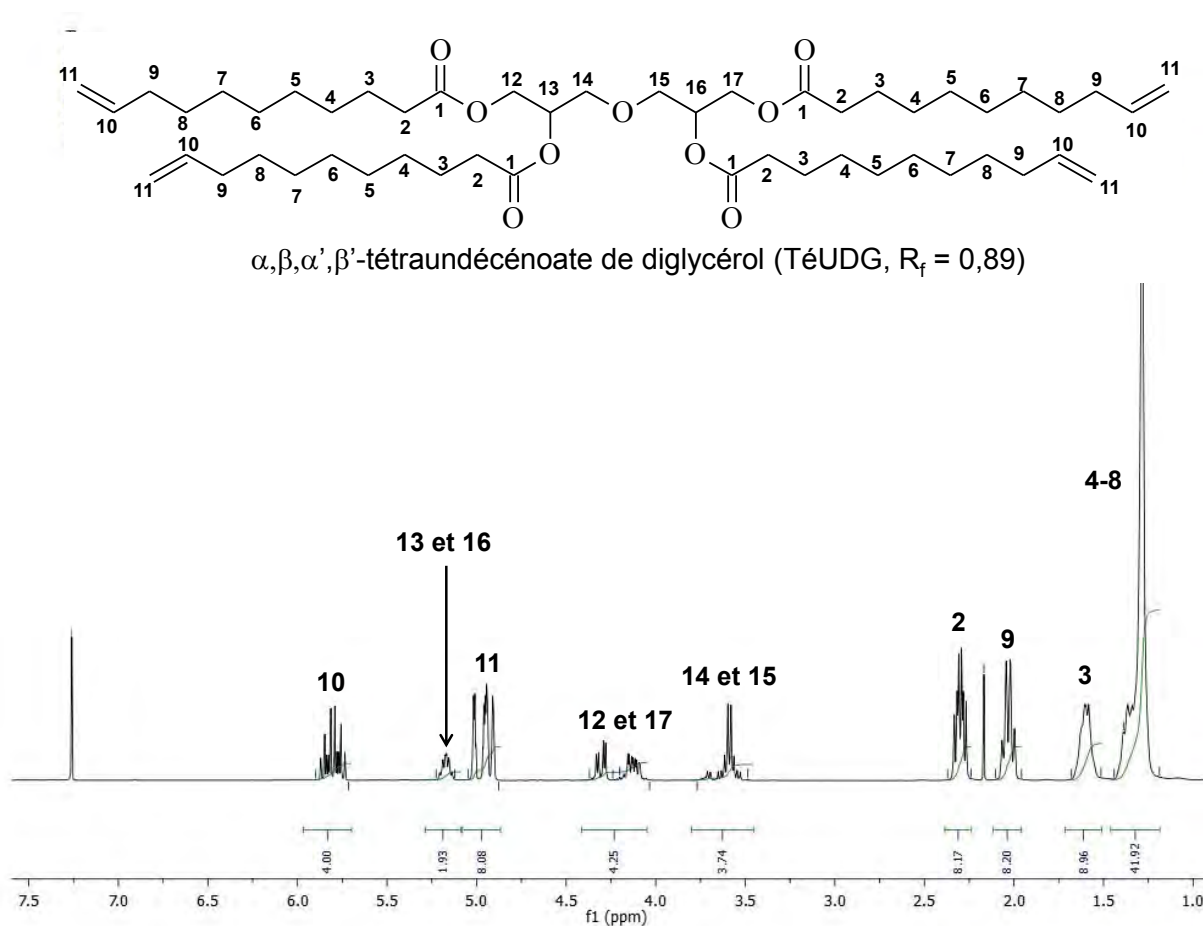
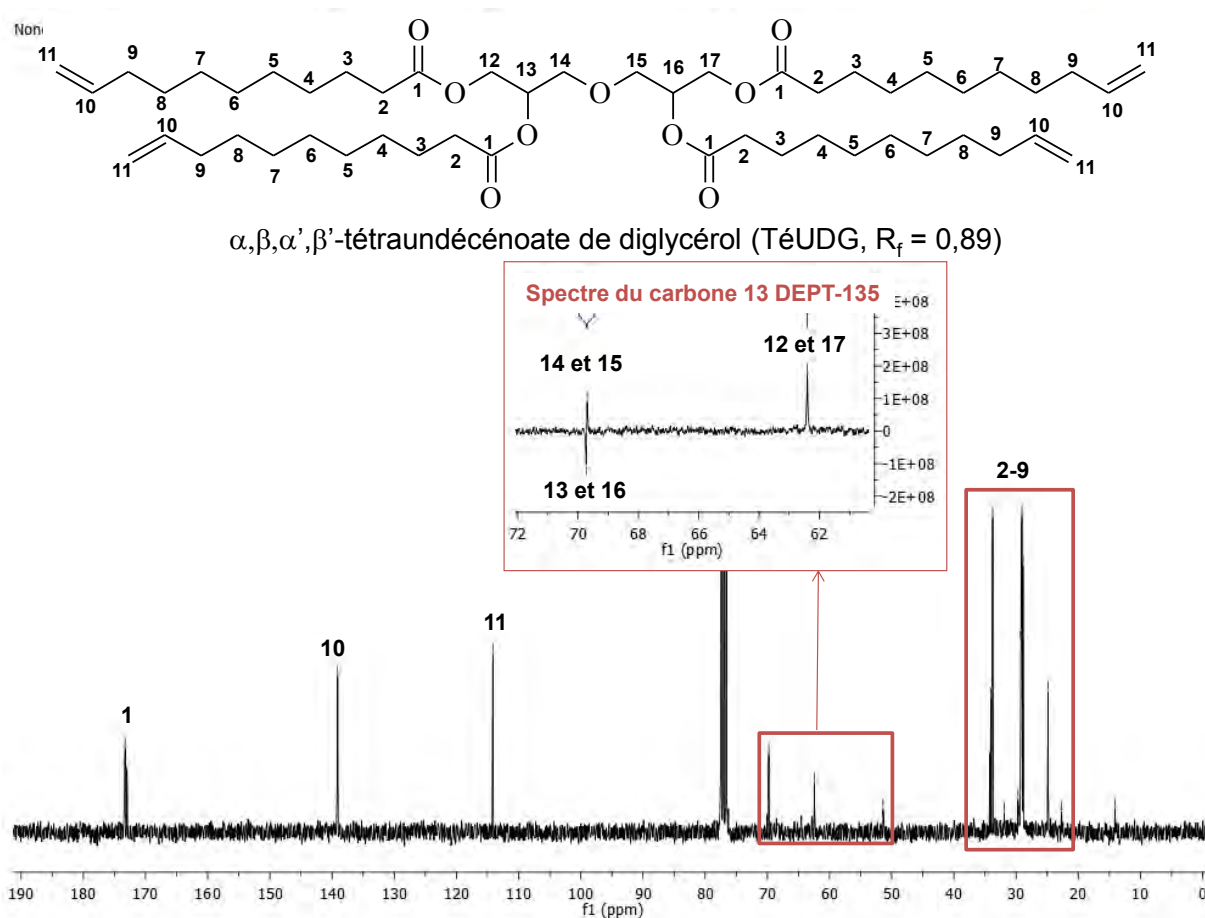


Figure II-44 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du TéUDG dans du chloroforme deutéré.

### Caractérisation par RMN $^{13}\text{C}$ :

La RMN du carbone 13 vient en appui à la RMN du proton. En effet, le carbone 13 DEPT (voir Figure II-45) montre trois types de carbones correspondant respectivement aux CH,  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2$  qui sortent à 62,98 ppm (deux carbones aux positions 14 et 15), 69,70 ppm (deux carbones aux positions 12 et 17) et 69,90 ppm (deux carbones aux positions 13 et 16). Cela correspond exactement aux trois types de carbones présents dans la structure du tétraundécénoate de diglycérol. Nous retrouvons aussi tous les carbones caractéristiques de la chaîne undécylénique dont le carbone du carbonyle à 173,16 ppm et les carbones de la double liaison terminale à 114,31 ppm pour les quatre carbones en positions 11 et à 139,28 ppm pour les quatre carbones en position 10.



### Caractérisation par spectrométrie de masse :

La Figure II-46 présente les fragments ionisés du tétraundécénoate de diglycérol. En effet, le fragment  $m/z = 831$  correspond à l'ionisation de toute la molécule tétraundécénoate de diglycérol. Le fragment  $m/z = 647$  correspond à la perte du fragment undécylénique par le tétraundécénoate de diglycérol. Le fragment  $m/z = 407$  correspond à la perte d'une moitié de la molécule tétraundécénoate de diglycérol. Le fragment  $m/z = 241$  correspond au fragment ionisé monoundécénoate de glycérol. Ces différents fragments montrent que la molécule obtenue est le tétraundécénoate de diglycérol.

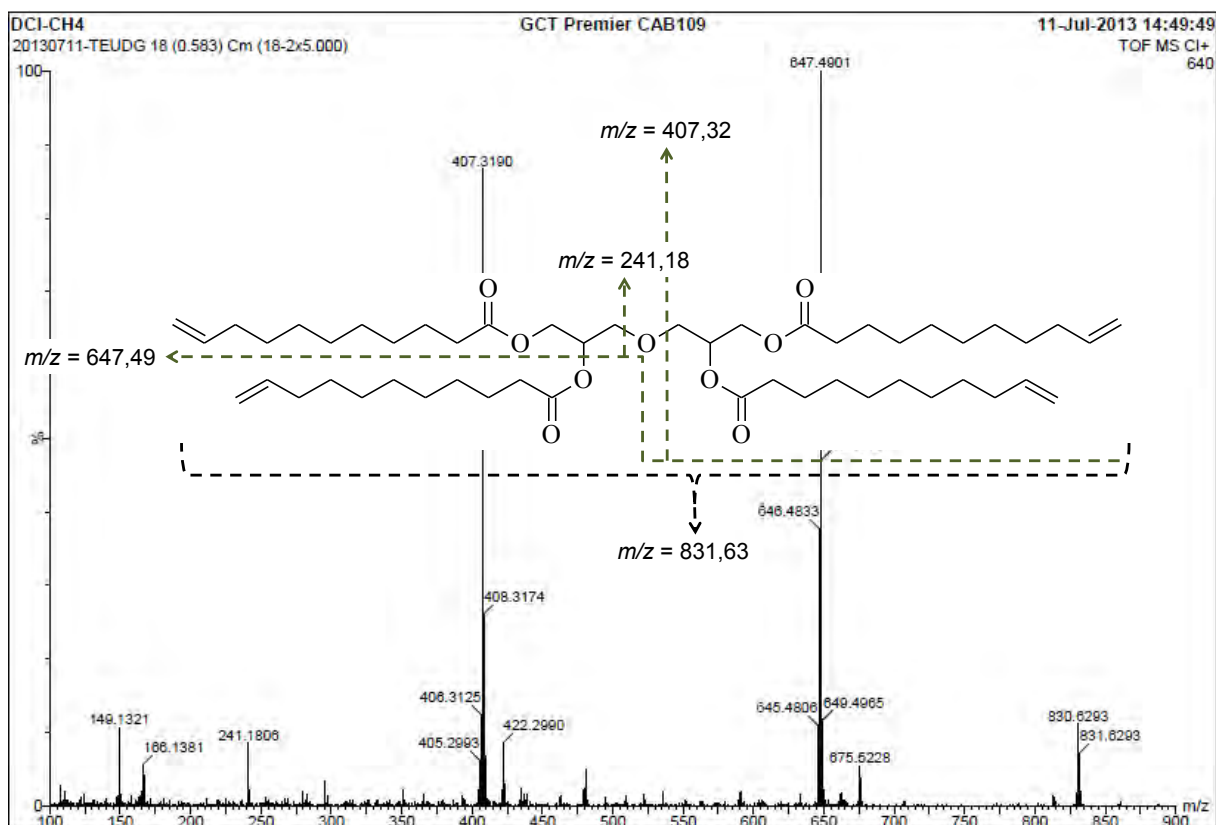


Figure II-46 : Analyse par spectrométrie de masse du TéUDG.

#### Analyse par spectroscopie infra-rouge :

L'analyse FTIR est en accord avec les analyses par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse. Nous avons identifié les bandes caractéristiques de la double liaison à  $1640,96\text{ cm}^{-1}$  (la liaison C-C) et à  $3077\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C-H de la double liaison, la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester à  $1731,92\text{ cm}^{-1}$  et  $1739,87\text{ cm}^{-1}$  et la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H à  $2855,45\text{ cm}^{-1}$  et à  $2927,82\text{ cm}^{-1}$ .

#### II.1.2.2.6. Conclusion

Nous avons mis au point une méthode d'obtention des esters de glycérol d'acide undécylénique et des esters de diglycérol d'acide undécylénique par purification par chromatographie sur gel de silice. Les analyses structurales (RMN, IRFT et spectrométrie de masse) ont permis d'identifier, de caractériser et de déterminer les proportions de chaque isomère dans le mélange pur obtenu. Les différentes molécules sont les monoundécénoates de glycérol  $\alpha$ -MUG et  $\beta$ -MUG, les diundécénoates de glycérol ( $\alpha,\alpha'$ -DUG et  $\alpha,\beta$ -DUG) et le triundécénoate de glycérol (TUG) pour les esters de glycérol. Pour les esters de diglycérol, nous avons obtenu et identifié l'ensemble des undécénoates de diglycérol. Nous avons obtenu le monoundécénoate de diglycérol ( $\alpha$ -MUDG), les diundécénoates de diglycérol ( $\alpha,\alpha'$ -DUDG et  $\alpha,\beta$ -DUDG), les triundécénoates de diglycérol (TUDG) et le tétraundécénoate de diglycérol (TéUDG). Le MUG et le MUDG ont aussi été analysés par ATG pour déterminer leur stabilité thermique. Aussi, l'ensemble de ces molécules pures nous permettrons d'une part de réaliser l'étude la réaction d'estérification directe par quantification par



chromatographie en phase gazeuse préalablement étalonné par ces molécules pures. Et d'autre part, nous réaliserons l'étude des propriétés physico-chimiques.

La réaction d'estérification directe entre le glycérol et l'acide undécylénique catalysée par l'ADBS est non sélective. Elle a permis d'obtenir après purification le monoundécénoate de glycérol pur constitué d'un mélange de deux formes de monoesters de glycérol de l'ordre 92,34% de  $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol ( $\alpha$ -MUG) et de l'ordre 7,64% de  $\beta$ -monoundécénoate de glycérol ( $\beta$ -MUG). Le diundécénoate de glycérol pur isolé est aussi un mélange de deux formes de diesters de glycérol de l'ordre 82% de  $\alpha$ -diundécénoate de glycérol ( $\alpha$ -DUG) et de l'ordre 18% de  $\beta$ -diundécénoate de glycérol ( $\beta$ -DUG). Ce résultat montre que les hydroxyles en positions alpha du glycérol sont plus réactives que l'hydroxyle en position bêta du glycérol. Quant aux esters partiels de diglycérol, la réaction d'estérification directe entre le diglycérol et l'acide undécylénique en présence du même catalyseur montre que la réaction permet d'obtenir du  $\alpha$ -monoundécénoate de diglycérol ( $\alpha$ -MUDG) pur, un mélange de diundécénoate de diglycérol pur dont 61% de  $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\alpha'$ -DUDG), 31% de  $\alpha,\beta$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta$ -DUDG) et 8% de  $\alpha,\beta'$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta'$ -DUDG), un mélange des deux formes de triesters de diglycérol à savoir de 90,82% de  $\alpha,\beta,\alpha'$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG) et de 9,18% de  $\alpha,\beta',\alpha'$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta',\alpha'$ -TUDG) et du tétraundécénoate de diglycérol. Ce résultat montre aussi comme précédemment que les hydroxyles en positions alpha du diglycérol sont plus réactives que l'hydroxyle aux positions bêta du diglycérol.

## **II.2. Etude cinétique de la réaction d'estérification du glycérol et de l'acide undécylénique pour la production de l'alpha-monoundécénoate de glycérol**

L'étude de la réaction d'estérification se fera selon trois approches. Nous effectuerons d'abord une étude facteur par facteur pour identifier les paramètres qui influencent cette réaction. Ensuite, nous proposons une étude par modélisation du processus réversible de la réaction d'estérification pour mieux les actes chimiques du mécanisme de cette réaction et enfin, nous réaliserons une étude par la méthodologie de la recherche expérimentale pour optimiser les relations entre les paramètres influençant la réaction d'estérification directe et les conditions optimales qui permettent de produire sélectivement et avec un bon rendement le monoundécénoate de glycérol.

### **II.2.1. Etude facteur par facteur de la réaction d'estérification directe**

La détermination des conditions optimales pour produire sélectivement et avec un très bon rendement ces esters partiels de glycérol dans une réaction simple et facile à mettre en œuvre représente un intérêt scientifique et technologique important. De ce fait, la production des esters partiels à l'échelle industrielle constitue une étape clé dans le développement de nouveaux produits.



Eychenne et Mouloungui, (1999) ont montré que la réaction d'estérification directe entre le glycérol (Gly) et l'acide oléique (AO), catalysée par l'ADBS permet d'obtenir majoritairement le monooléate de glycérol. Cette réaction est sélective en esters partiels de glycérol à condition de contrôler la concentration en ADBS, d'éliminer l'eau formée *in situ* selon que l'on soit dans un procédé discontinu ou continu. Il a été montré que pour un ratio Gly/AO = 2/1 (ratio correspondant six fonctions hydroxyles et d'une fonction acide carboxylique), une concentration en catalyseur ADBS de 0,125 équiv. molaire par rapport à l'acide oléique et en présence du tamis moléculaire 3Å extrudé, l'ester partiel, le monooléate de glycérol est obtenu avec un rendement de 56%.

L'objectif de ce travail est de mettre au point les conditions expérimentales de façon à produire sélectivement les esters partiels de glycérol et d'acide undécylénique (MUG et DUG). Les paramètres d'étude sont la température, le rapport molaire glycérol/acide undécylénique lié au rapport entre les fonctions hydroxyles par rapport aux fonctions acides carboxyliques, la concentration en catalyseur, la quantité de tamis moléculaire 3Å et le temps de réaction.

Le Tableau II-5 regroupe les paramètres d'étude de la réaction d'estérification directe entre l'acide undécylénique et le glycérol. La notion de réactivité des sites OH est très importante car elle conditionne la régiosélectivité de la réaction d'estérification du Gly avec l'AU. Les sites OH, accepteurs d'acyles peuvent réagir de manière simultanée ou consécutive.

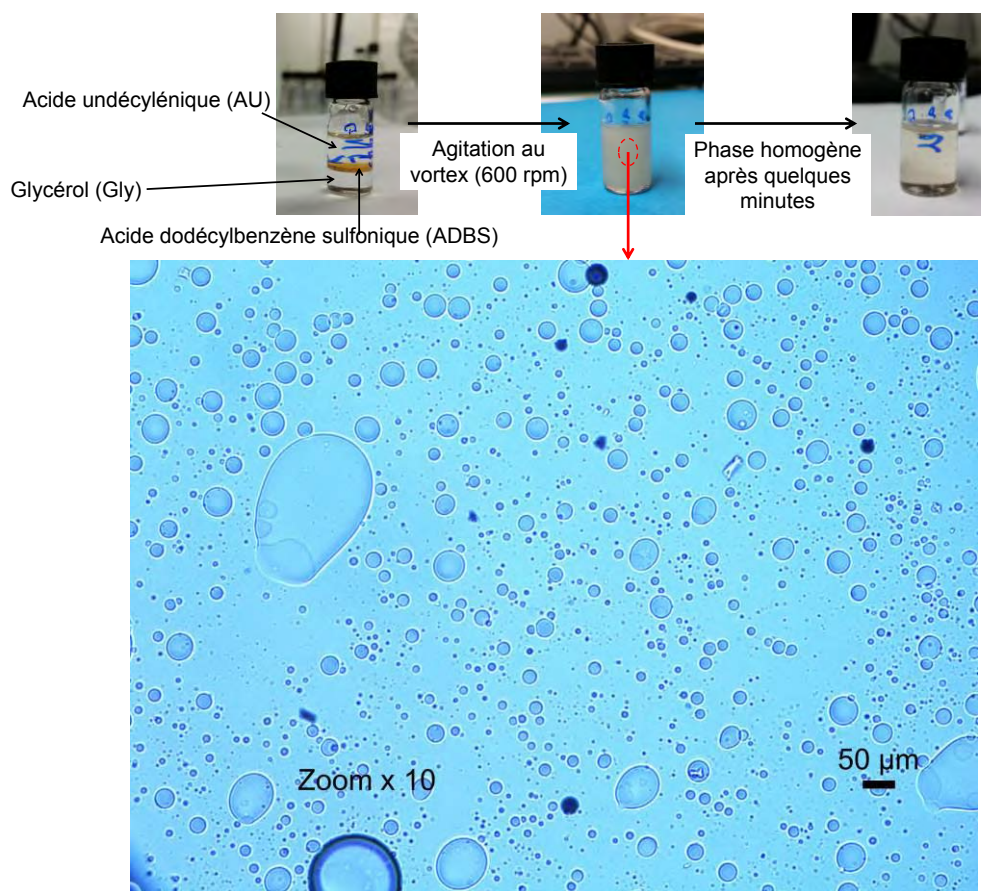
Paramètres d'étude		Valeurs			
Nombre d'équiv. molaire en catalyseur par rapport à l'AU (ADBS)	0	0,08	0,125	-	-
Température (°C)	30	50	80	100	120
Tamis moléculaire 3Å (%)	0	15	33,3	-	-

Tableau II-5 : Paramètres expérimentaux d'étude de la réaction d'estérification directe.

### II.2.1.1. Influence de l'acide dodécylbenzène sulfonique

#### II.2.1.1.1. Organisation physico-chimique du système réactionnel

Les systèmes réactionnels sont souvent constitués de réactifs non-miscibles constituent un verrou à lever soit par l'utilisation de solvants ou par l'organisation de systèmes complexes. Dans notre cas, le système Gly/AU est biphasique (Figure II-3). Le catalyseur amphiphile ADBS ajouté permet à la fois de catalyser la réaction et de compatibiliser les molécules de polarité différentes (Glycérol (Gly) : polaire et acide undécylénique (AU) : apolaire. La Figure II-47 montre l'influence du catalyseur ADBS sur le système glycérol/acide undécylénique observé au microscope optique. Nous voyons que l'introduction du catalyseur acide dodécylbenzène sulfonique permet de réduire à température ambiante (25°C) la taille des gouttelettes à une dimension inférieure à 10 µm après agitation au vortex (600 rpm). Le système Gly/AU/ADBS forme une émulsion stable. Lorsqu'on chauffe le système à 63°C, le système Gly/AU/ADBS forme une phase homogène. On en conclue que le transfert de matière se produit.



**Figure II-47 : Analyse au microscope optique du système glycérol/acide undécylénique/ADBBS à 25°C après agitation au vortex (600 rpm).**

De ce fait, l'ADBBS est un catalyseur très intéressant car il permet comme on le voit sur la Figure II-47, d'une part de mettre en contact les deux réactifs en jouant le rôle d'un agent émulsifiant. Ainsi, l'ADBBS permet de lever le verrou lié au transfert de matières dans le système évolutif glycérol/acide undécylénique/ADBBS sans utilisation de solvant.

#### II.2.1.1.2. Rôle essentiel de l'eau dans le système réactionnel

L'eau est un élément clé dans cette réaction d'estérification directe. En effet, sa présence totale ou partielle peut rendre la réaction d'estérification réversible et son élimination totale rend la réaction complètement irréversible. Son élimination totale permet de déplacer l'équilibre de la réaction d'estérification vers la formation des molécules recherchées. Dans cette partie du chapitre II, nous avons étudié l'influence de l'eau dans les deux systèmes. Dans cette étude, l'eau ajoutée correspond à la quantité d'eau formée *in-situ* lors d'une réaction d'estérification entre le glycérol et l'acide undécylénique. Elle correspond à 0,952 équiv. molaire pour 1 équiv. molaire d'acide undécylénique.

### **Système glycérol/acide undécylénique/eau :**

Le système glycérol/acide undécylénique est un système biphasique qui agité donne une émulsion eau dans huile. L'ajout de l'eau après agitation donne aussi une émulsion eau dans huile avec des tailles de gouttelettes de l'ordre de 120  $\mu\text{m}$  comme le montre la Figure II-48. Cette émulsion n'est pas stable et le système se demixte pour redonner un système biphasique.

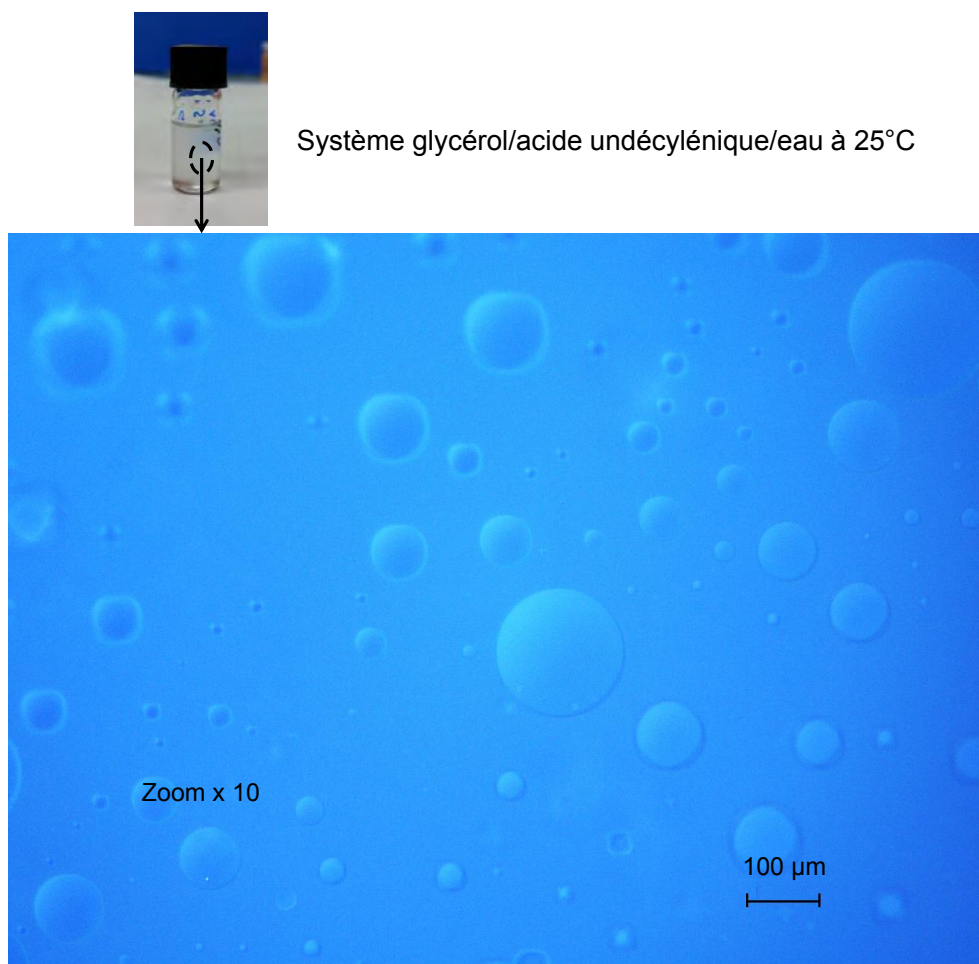
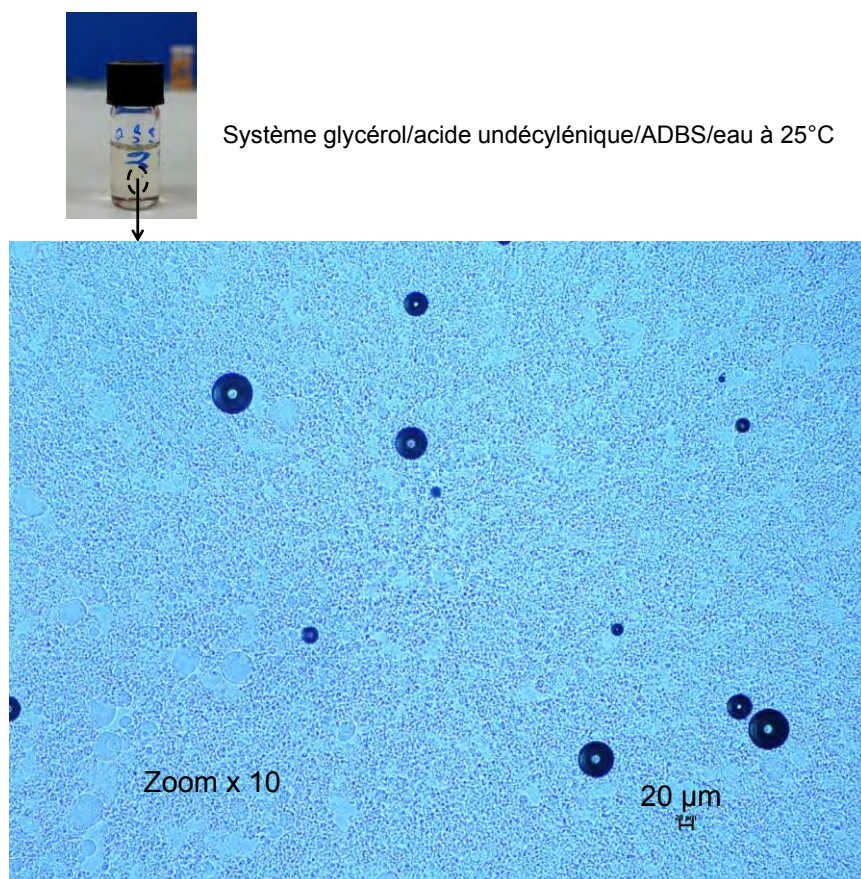


Figure II-48 : Analyse au microscope optique du système glycérol (0,5 g)/acide undécylénique (0,49 g) en présence de 0.05g d'eau, agitation au vortex (600 rpm).

### **Système glycérol/acide undécylénique/ADBS/eau :**

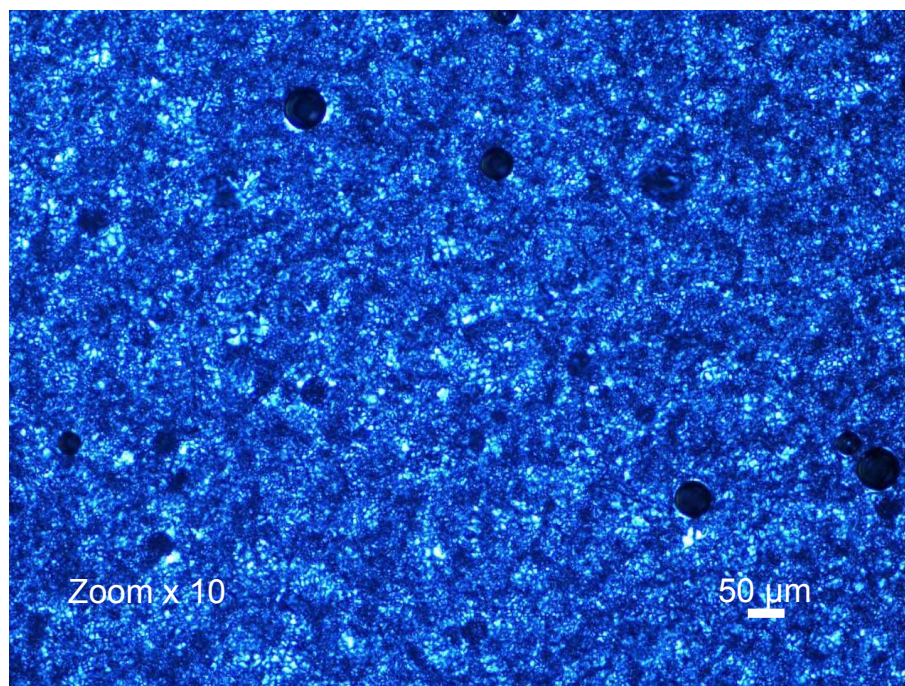
L'ajout de l'ADBS au système glycérol/acide undécylénique/ après agitation au vortex (600 rpm) donne une microémulsion très stable avec des tailles de gouttelettes inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Ce système chauffé à 63°C fond et donne un gel. Ce système de gel fondu contribue à favoriser le transfert de matière dans le système réactionnel. La Figure II-49 montre l'émulsion obtenue du système glycérol/acide undécylénique/ADBS/eau à 25°C. Ce comportement de l'ADBS avait déjà été observé par *Manabe et al.*, (2002) lors de la réaction d'estérification entre l'acide oléique et le 3-phényl-1-propanol dans l'eau [64].





**Figure II-49 : Analyse au microscope optique du système glycérol/acide undécylénique/ADBS/eau à 25°C après agitation au vortex (600 rpm).**

L'observation de ce système au microscope optique en lumière polarisée permet d'observer que nous avons un système organisé. Cette organisation est visible en lumière polarisée car elle dévie la trajectoire de la lumière. La Figure II-50 montre l'organisation du gel observé en microscopie optique en lumière polarisée. Le gel organisé chauffé commence à fondre à 50°C. À 63°C, le gel du système glycérol/acide undécylénique/ADBS/eau donne une phase homogène.



**Figure II-50 : Analyse au microscope optique en lumière polarisée du système glycérol/acide undécylénique/ADBS/eau à 25°C après agitation au vortex (600 rpm).**

Le système glycérol/acide undécylénique/acide dodécylbenzène sulfonique : 1 équiv. molaire / 1 équiv. molaire/0,08 équiv. molaire donne aussi un gel fondu.

#### II.2.1.1.3. Effet de la température sur le système réactionnel

L'étude de l'influence de la température a été menée dans les conditions suivantes : Gly/AU = 2, tamis moléculaire 3Å : 15% massique.

##### **Système glycérol/acide undécylénique :**

A température ambiante (25°C) après agitation le système biphasique Gly/AU donne une émulsion eau dans huile dont la taille des gouttelettes est comprise entre 1 μm et 50 μm. Lorsque le système glycérol/acide undécylénique est chauffé au moins à 60°C, la taille des gouttelettes diminue et le système fond. La température a une grande influence sur le système glycérol/acide undécylénique. Elle permet de diminuer la viscosité du système.

##### **Système glycérol/acide undécylénique/ADBS :**

A 63°C, le système glycérol/acide undécylénique/ADBS donne aussi un gel fondu stable monophasique. En effet, aucune biréfringence ou particule n'est détectée en microscopie optique. Une analyse par granulométrie laser nous confirme également que le système est parfaitement homogène et ne présente aucune particule émulsionnée ou en suspension dans la gamme détectable 1 nm – 1μm. Le système multiconstituants comprend les deux co-réactifs et l'ADBS. L'augmentation de la température donne un système évolutif en phase organisée puis en monophasique. Ce système favorise la mise en contact des réactifs et le transfert de matière d'une phase dans l'autre.

### Analyse du système réactionnel par calorimétrie différentielle à balayage :

Le système réactionnel glycérol/acide undécylénique/ADBS a été étudié à T<sub>0</sub> (temps de début de réaction qui correspond à l'introduction du catalyseur ADBS) et à T<sub>180</sub> (temps après 3h de réaction) par calorimétrie différentielle à balayage dans la gamme de températures comprise entre -80°C et +80°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min comme le montre la Figure II-51. Entre -50°C et +30°C, nous observons le polymorphisme du système réactionnel. Ce large pic de fusion fond totalement 30°C et montre la complexité de la composition du système réactionnel.

A partir de 30°C et plus, le système est totalement fondu. Ce comportement montre bien que le système émulsionné glycérol/acide undécylénique/ADBS à partir de 30°C est fondu. Nous sommes bien en présence d'un gel fondu. Ce résultat est accord avec le résultat obtenu en microscopie optique.

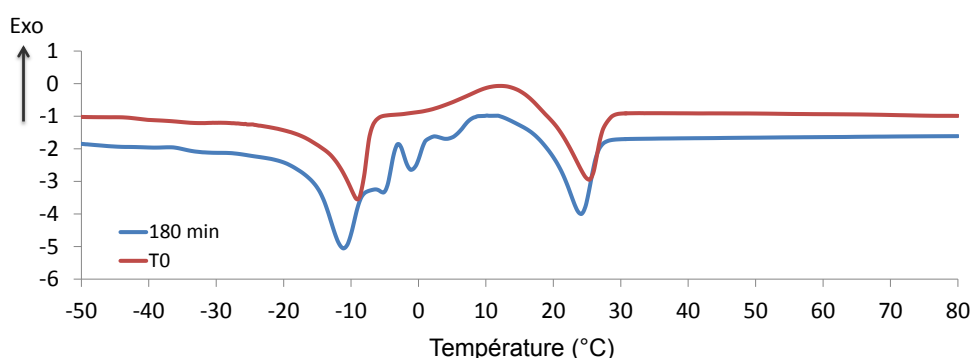


Figure II-51 : Propriété thermique du système réactionnel glycérol/acide undécylénique/ADBS par DSC en début (T<sub>0</sub>) et à 180 min de réaction (T<sub>180</sub>).

La Figure II-52 présente le polymorphisme du système glycérol/acide undécylénique/ADBS émulsionné, organisé et homogène obtenu au début de la réaction et à 180 minutes. Nous constatons que le système est parfaitement fondu à partir de 30°C. Il faut noter qu'à 180 minutes, le système réactionnel contient les esters partiels et des molécules d'eau formés *in-situ* comme nous pouvons le voir sur la Figure II-55. Nous sommes en présence d'un système réactionnel qui fonctionne comme des micro-réacteurs où les esters partiels formés contribuent à compatibiliser le système réactionnel et à intensifier la formation des esters partiels (monoundécénoate de glycérol (MUG) et diundécénoate de glycérol (DUG)).

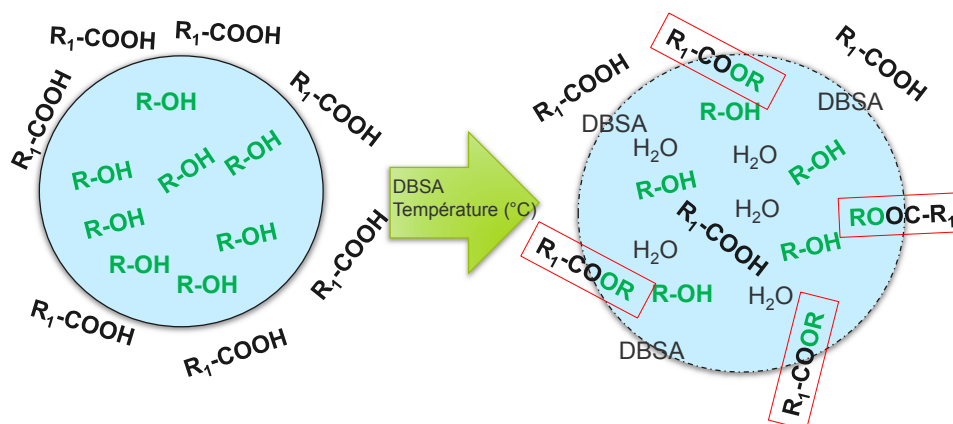


Figure II-52 : Schéma du système émulsionné, organisé et homogène (micro-réacteurs) grâce aux esters partiels.  $R_1$  = acide undécylénique et R = glycérol ou diglycérol.

#### II.2.1.1.4. Influence de l'acide dodécylbenzène sulfonique sur la réactivité de la réaction d'estérification directe

Nous avons étudié l'effet de la quantité de catalyseur ADBS sur la composition molaire du milieu réactionnel après 60 minutes de réaction tout en gardant le ratio Gly/AU à 2/1, la température constante ( $120^{\circ}\text{C}$ ) et l'agitation mécanique constante à 500 rpm. Les Figures II-54 et II-55 montrent respectivement le rendement et la sélectivité en fonction de la variation de la température et de la concentration du catalyseur ADBS.

##### **En absence de catalyseur ADBS :**

La Figure II-54 présente le rendement des esters de glycérol et montre que la réaction entre le glycérol et l'acide undécylénique sans catalyseur se fait mais nécessite un temps de réaction long pour atteindre l'équilibre thermodynamique (67 – 75% en rendement en esters partiels).

Sans catalyseur, l'estérification de l'acide undécylénique avec le glycérol se réalise très bien et la réaction est très sélective en monoester de glycérol d'acide undécylénique. Cependant, les rendements en esters partiels sont très faibles quelle que soit la température de réaction (Figure II-54). Après 1h de réaction, le rendement maximal atteint pour le MUG n'est que de 8% à  $120^{\circ}\text{C}$ . Dans ce cas, Cette faible réactivité peut s'expliquer par le fait que le système glycérol/acide undécylénique est un système biphasique hétérogène dont les deux phases sont dispersées grossièrement l'une dans l'autre (voir paragraphe précédent). La mise en contact des réactifs est peu efficace. La température contribue à compatibiliser le système glycérol/acide undécylénique favorisant l'approche des fonctions hydroxyles du glycérol avec les molécules d'acides gras en diminuant ou en rompant les liaisons hydrogènes qui sont entre les molécules d'acides gras (Figure II-53). Nous voyons ici que la fonction acide carboxylique est aussi réactive. Elle contribue à catalyser la réaction. Ce comportement est proche de celui observé avec l'acide oléique par *Lacaze-Dufaure et Mouloungui* (2000) lors de la réaction d'estérification sans catalyseur entre le 2-éthylhexanol et l'acide oléique à  $170^{\circ}\text{C}$  [62].



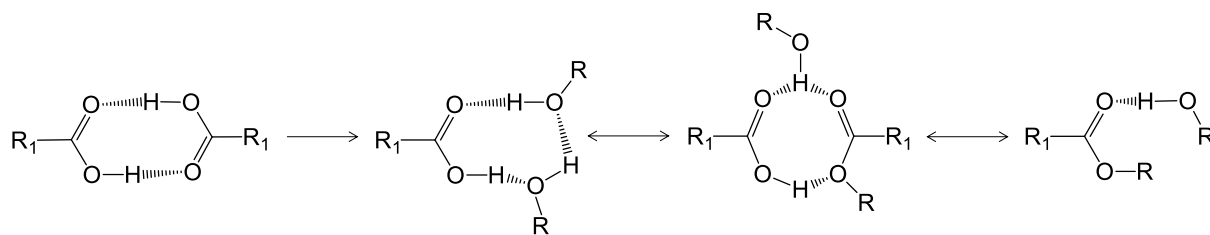


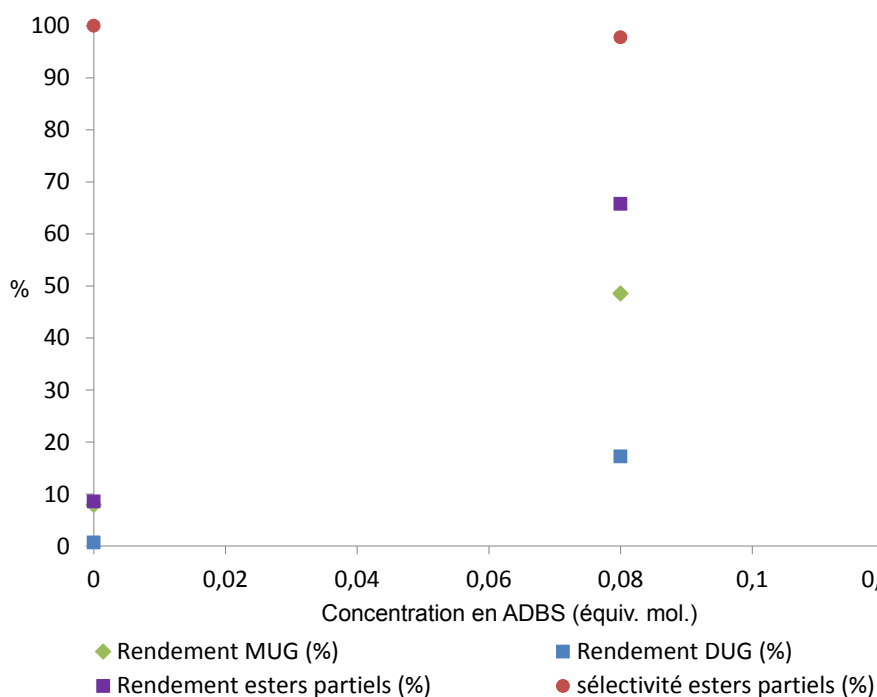
Figure II-53 : Structures réactives hypothétiques lors de la réaction d'estérification sans catalyseur entre le glycérol et l'acide undécylénique.  $R = \text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2$  et  $R_1 = \text{-(CH}_2)_8\text{-CH=CH}_2$ .

#### **En présence de catalyseur ADBS :**

L'addition de l'ADBS dans le système réactionnel augmente radicalement la réactivité de la fonction acide carboxylique de l'acide undécylénique. Par exemple, à 30°C, l'ajout du catalyseur ADBS, permet d'avoir une excellente conversion de l'acide undécylénique en esters partiels de 36% avec 0,08 équiv. en ADBS et 44,2% avec 0,125 équiv. en ADBS. Le rendement en esters partiels est de 36,1%. Le MUG est obtenu avec un rendement de 31,7%) en présence de 0,08 équiv. en ADBS et 44,0% en présence de 0,125 équiv. en ADBS comme le montre la Figure II-54. Cette influence de la teneur en ADBS sur la réaction d'estérification à 30°C a aussi été étudiée à diverses températures (50°C, 80°C, 100°C et 120°C).

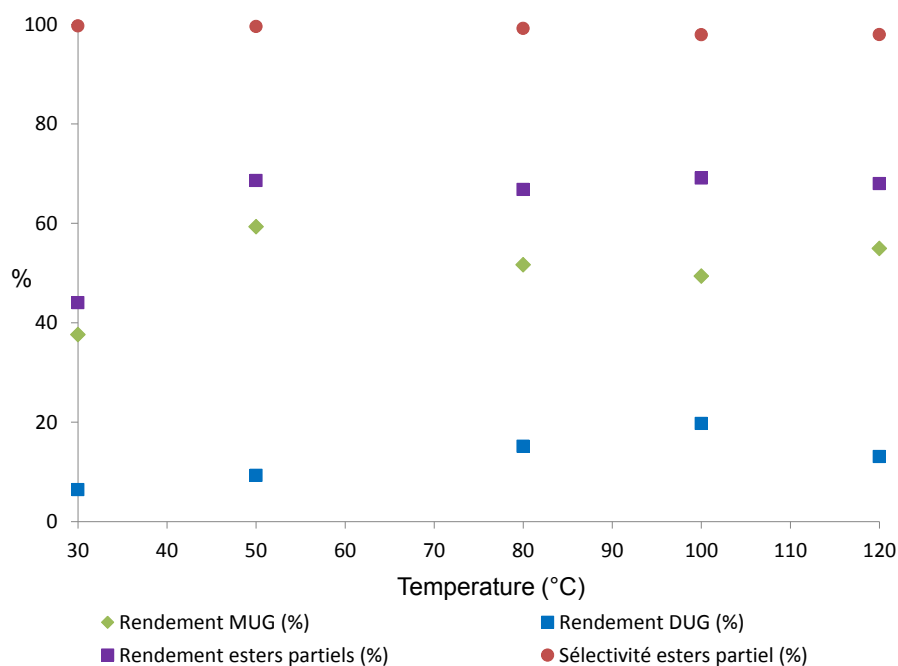
Les différentes expériences réalisées nous ont montré que le catalyseur augmente la réactivité de la fonction acide carboxylique. En effet, à la même température (30°C), en absence de catalyseur ADBS, il n'y a pas de conversion de l'acide undécylénique en esters partiels de glycérol. L'ajout du catalyseur (0,125 équiv. mol.) favorise la conversion de l'acide undécylénique de 44,2% et permet d'obtenir un rendement en esters partiels de 44% (voir Figure II-55). De plus, à des hautes températures (80°C, 100°C et 120°C), l'ajout de l'ADBS diminue le temps de réaction. La réaction d'estérification directe passe de plus de 3h sans catalyseur à respectivement 30 minutes pour 0,08 équivalents molaires et 15 minutes pour 0,125 équivalents molaires. Hormis les temps de réactions différents, les quantités 0,08 équivalents molaires et 0,125 équivalents molaires donnent des rendements en esters partiels proches après une 1 h respectivement 65,8% pour 0,08 équivalent en ADBS et 68,0% pour 0,125 équivalent en ADBS. Ainsi, nous pouvons utiliser la quantité molaire de 0,08 équivalents molaires en catalyseur pour réaliser la réaction d'estérification directe.





**Figure II-54 : Effet de la teneur en ADBS sur le rendement et la sélectivité en esters partiels de glycérol d'acide undécylénique après 60 min à 120°C. de réaction. Condition: AU : 0,217 mol, Gly : 0,434 mol, ADBS : 0,125 équiv. mol., agitation mécanique (500 rpm) et tamis moléculaire 3Å (15%, w/w).**

La Figure II-55 montre la variation de la sélectivité en fonction de la concentration en catalyseur et de la température pour une teneur en ADBS de 0,08 équiv. Quelle que soit la température de réaction, la sélectivité en esters partiels reste très élevée et proche de 100 % (Figure II-55) tan dis que si le rendement en esters partiels est variable entre 44,03% et 70%. La quantité d'ADBS dans le milieu réactionnel influence le rendement en esters partiels et la composition en esters partiels (Figure II-54).



**Figure II-55 : Effet de la température (°C) sur le rendement et la sélectivité en esters partiels de glycérol d'acide undécylénique après 60 min. de réaction. Condition: AU : 0,217 mol, Gly : 0,434 mol, ADBS : 0,125 équiv. mol., agitation mécanique (500 rpm) et tamis moléculaire 3Å (15%, w/w).**

### II.2.1.2. Influence du rapport molaire site OH/site COOH

L'influence du rapport molaire de site OH/site COOH a été étudiée en faisant varier le nombre de fonctions acides carboxyliques par rapport au nombre de fonctions hydroxyles du glycérol. Dans cette étude nous avons gardé constante la concentration en ADBS à 0,125 équiv. molaire par rapport l'AU, la température à 120°C, et l'agitation mécanique à 500 rpm. Les résultats sont présentés sur la Figure II-56.

#### II.2.1.2.1. Rapport molaire sites OH/COOH : 3/1

Le rapport molaire Gly/AU = 1/1 en nombre d'équivalent molaire met en présence trois fonctions hydroxyles du glycérol et une fonction acide carboxylique de l'acide undécylénique. Dans ces conditions la fonction acide carboxylique est mise en jeu en défaut. La réaction est orientée légèrement vers la formation de l'ester partiel DUG avec un rendement en DUG de 29,5% par rapport à la formation de MUG avec un rendement de 26,6%. Ce qui correspond à un rendement en esters partiels de 56,1%. La réaction d'estérification directe est totalement sélective en esters partiels de glycérol. Ce résultat montre aussi la grande réactivité des hydroxyles du glycérol. Le rapport molaire site OH/site COOH = 3/1 permet d'avoir accès à une composition en MUG et DUG en concentration quasi équivalente.

#### II.2.1.2.2. Rapport molaire sites OH/COOH : 3/2

Le rapport molaire Gly/AU = 1/2 met en présence trois fonctions hydroxyles du glycérol et deux fonctions acides carboxyliques d'AU. Comme précédemment, la fonction acide carboxylique est le site réactif mis en défaut. Les rendements en DUG et en MUG sont respectivement de 34,2% et de 22,2%, ce qui donne un rendement en esters partiels de 56,4%. La réaction est aussi totalement sélective en esters partiels MUG et DUG. Ce rapport molaire permet d'obtenir un mélange en esters de glycérol riche en diundécénoate de glycérol. La réaction d'estérification est orientée vers la formation du diester de glycérol.

#### II.2.1.2.3. Rapport molaire sites OH/COOH : 6/1

En augmentant ce rapport Gly/AU à 6/1, on met en présence six fonctions hydroxyles et une fonction acide carboxylique. La fonction acide carboxylique est excessivement mise en jeu en défaut. Dans ces conditions, le MUG est obtenu avec un rendement de 57,3% et le DUG avec un rendement très faible de 3,8%. Ici encore, le rendement total en ester partiels est de 61,1% et la sélectivité de la réaction en esters partiels de glycérol est totale. Ce rapport molaire site OH à site COOH permet d'accéder à un mélange réactionnel riche en monoundécénoate de glycérol. L'équilibre de la réaction est déplacé vers la formation du monoester de glycérol.

Nous pouvons alors conclure que le rapport molaire sites OH/COOH a une influence uniquement sur les proportions de MUG et de DUG dans le mélange d'esters partiels de glycérol d'acide undécylénique. Quel que soit le rapport molaire, le rendement en esters partiels est presque constant et la réaction est exclusivement sélective en esters partiels de glycérol.

Lorsque le rapport molaire Gly/AU = 2/1, on dénombre en termes de fonctions réactionnelles une fonction acide carboxylique de l'acide undécylénique pour six fonctions hydroxyles du glycérol. Théoriquement, si nous raisonnons en terme d'équiréactivité des sites  $\alpha$  et  $\alpha'$  du glycérol, l'acylation se déroule en position  $\alpha$  ou en position  $\alpha'$ . Lorsque le site  $\alpha$  du glycérol est acylé, la réactivité du site  $\beta$  est modifiée et améliorée, ce qui entraîne son acylation et la formation de 1,2-DUG. Or, le glycérol étant en excès dans la réaction et les sites  $\alpha$  et  $\alpha'$  du glycérol étant plus réactifs que le site  $\beta$ , l'estérification du OH en site  $\beta$  est limitée. L'estérification est ainsi orientée vers la formation de  $\alpha$ -MUG.

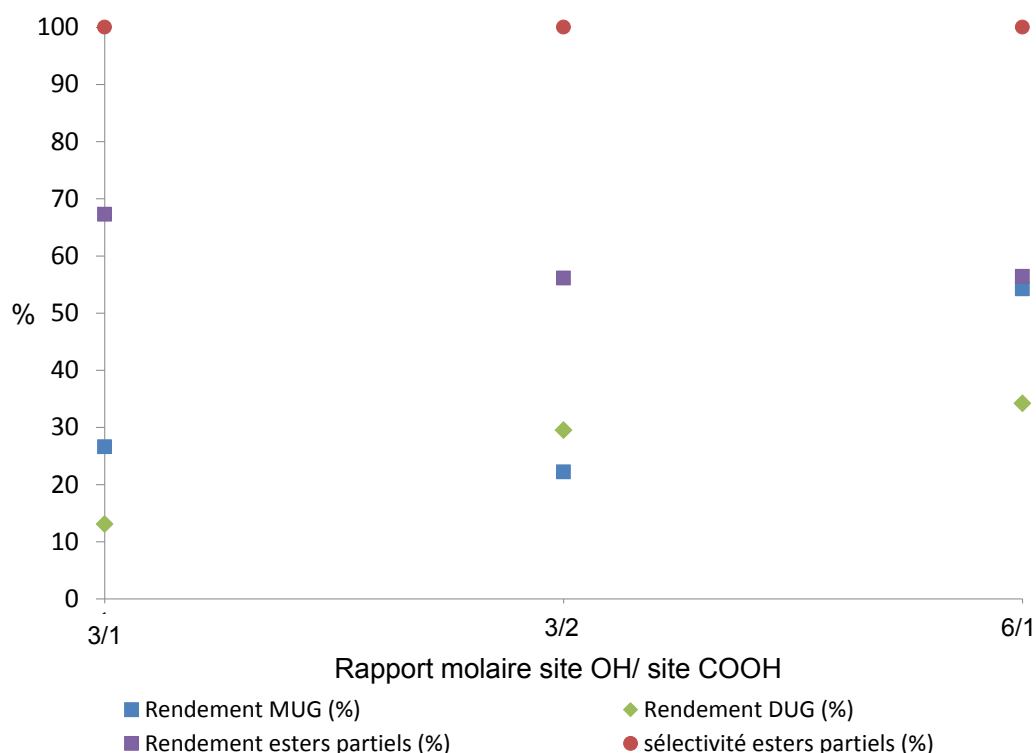


Figure II-56 : Effet du rapport molaire des réactifs sur le rendement du MUG, DUG, TUG et en esters partiels de glycérol d'acide undécylénique et sur la conversion de l'acide undécylénique après 60 min. de réaction à 120°C.

### II.2.1.3. Effet de la température sur la formation des esters partiels

Comme nous l'avons vu précédemment, la température est un paramètre clé car elle contribue à favoriser le transfert de matière et d'énergie dans le système réactionnel. Ainsi, le Tableau II-6 présente l'influence de la température sur le rendement en esters partiels (MUG et DUG) et la conversion de l'AU après 1 heure de réaction. A 30°C après réaction, la conversion en AU est de 44,2% et le rendement en esters partiels est de 44% et. Lorsque la température augmente, le rendement en esters partiels passe de 44% à 30°C à 68% à 120°C. La conversion en AU augmente également de 44,2% à 69%. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la température favorise la mobilité, la mise en contact et la réactivité des molécules et des espèces ioniques et non-ioniques.

Aspect	Température [°C]	Conversion (%)		Rendement (%)	
		AU [%]	Esters partiels (MUG et DUG) [%]	TUG [%]	
gel	30	44,2 ± 0,3	44,0 ± 2,1	0,2 ± 0,05	
gel	50	68,9 ± 0,2	68,6 ± 1,6	0,6 ± 0,06	
gel	80	67,3 ± 0,3	66,8 ± 2,3	2,4 ± 0,03	
gel	100	70,6 ± 0,5	69,1 ± 2,2	2,9 ± 0,02	
gel	120	69,4 ± 0,3	68,0 ± 1,6	2,8 ± 0,03	

Tableau II-6 : Effet de la température sur rendement en esters partiel. *Conditions*: AU : 0,217 mol, Gly : 0,434 mol, ADBS : 0,125 équiv. mol. durée : 60 minutes, Agitation mécanique (500 rpm).

#### II.2.1.4. Influence du tamis moléculaire 3Å

Le tamis moléculaire est un aluminosilicate capable de piéger l'eau produite lors des réactions d'estérification et de déplacer l'équilibre de cette réaction dans le sens de la formation des produits attendus. *Eychenne et Mouloungui* (1999) [39] ont étudié l'influence du tamis moléculaire 3Å extrudé dans la réaction d'estérification directe entre l'acide oléique et le glycérol. La présence de tamis moléculaire 3Å dans le milieu réactionnel améliore la conversion et la sélectivité en monooléate de glycérol. Il joue le rôle de piège à eau mais également de catalyseur solide acide capable d'orienter la régiosélectivité de la réaction par la dimension et la forme de ses pores.

Le Tableau II-7 montre l'influence de la quantité de tamis moléculaire 3Å sur le rendement en esters partiels après 5h de réaction à pression atmosphérique. La présence de tamis moléculaire augmente le rendement en esters partiels. On passe ainsi de 64,45% sans tamis à 67,98% avec 15% tamis moléculaire 3Å puis à 72,02% avec 33,3% de tamis dans le milieu réactionnel. Il semble que si la présence de tamis moléculaire favorise le rendement en esters partiels, il favorise la production de DUG.

Aspect	Tamis moléculaire 3 Å [%]	Conversion (%)		Rendement (%)		
		AU [%]	MUG [%]	DUG [%]	Esters partiels	TUG [%]
gel	0	64,9±0,2	60,8±0,1	3,6±0,3	64,5±0,4	0,2±0,03
gel	15	63,0±0,4	54,9±0,2	13,1±0,2	68,0±0,4	2,8±0,06
gel	33,3	73,3±0,3	64,1±0,1	7,9±0,2	72,0±0,3	0,5±0,02

Tableau II-7 : Influence de la quantité de tamis moléculaire 3Å extrudé sur la composition molaire du milieu réactionnel. *Condition*: AU : 0,217 mol, Gly : 0,434 mol, ADBS : 0,0271 mol, durée : 5 heures, 120°C, agitation mécanique : 500 rpm.

L'étude facteur par facteur de la réaction d'estérification directe du système glycérol/ADBS/acide undécylénique nous a permis de comprendre que le système glycérol/ADBS/acide undécylénique sous forme gel organisé permet de résoudre le problème de transfert de matière. Ainsi, la réaction s'effectue en milieu fondu ou gel fondu. De plus, cette étude nous a permis aussi d'identifier les paramètres clés de la réaction qui sont la concentration en catalyseur ADBS, la température de la réaction et l'effet de l'eau formée *in-situ*.

Dans la suite des travaux, nous allons étudier le rôle clé de l'eau produite et les conditions optimales d'obtention des esters partiels de glycérol.

## II.2.2. Etude par modélisation du processus réversible de la réaction d'estérification

### II.2.2.1. Ordre et vitesse de la cinétique d'une réaction

L'étude cinétique de la réaction d'estérification entre le glycérol et les acides gras a fait l'objet d'un certain nombre de publications. L'ordre 1, 2 et 3 de la réaction sont déterminés en traçant respectivement les fonctions suivantes  $\ln p$ ,  $1/p$  et  $1/p^2$  (où  $p$  est la concentration du produit formé en fonction du temps). Si l'une des courbes donne une droite avec un coefficient de corrélation proche de 1 alors la réaction est de l'ordre correspondant à cette droite [65], [66]. Il a été proposé que la cinétique des réactions d'estérifications entre l'acide oléique et le glycérol d'une part et d'autre part, entre l'acide oléique et l'alcool oléique à des températures comprises entre 180°C et 240°C décrivent une réaction irréversible de second ordre ou de troisième ordre selon le type de catalyseur et la présence de solvant [67]–[70]. *Sánchez et al.*, (1992) et *Urteaga et al.*, (1994) ont déterminé l'ordre de la réaction par observation des formes de courbes expérimentales en les comparant aux modèles des cinétiques décrits dans la littérature [70], [71].

Les vitesses de réaction dépendent de la miscibilité du système glycérol/acide gras [72], [73]. *Feuge et al.*, (1945) [72] ont étudié la réaction d'estérification du glycérol et des acides gras de l'huile d'arachide en présence et en absence de catalyseur à des températures de 166°C à 241°C. Ils montrent que cette réaction suit une loi cinétique d'ordre 2. *Sánchez et al.*, (1997) [74] ont montré que la synthèse du 1-monooléate de glycérol par réaction d'estérification entre le glycérol et l'acide oléique en présence de catalyseur zéolite Y légèrement basique peut être décrite par une pseudo cinétique de second ordre.

Afin de déterminer l'ordre et la vitesse de réaction dans notre cas d'étude de la réaction de l'acide undécylénique avec le glycérol, nous avons décrit la cinétique de la réaction d'estérification directe du système acide undécylénique/glycérol catalysée par l'acide dodécylbenzène sulfonique comme une cinétique de réaction décomposée en quatre équations. Elles sont regroupées dans le Tableau II-8. L'étape de piégeage de l'eau se fait à l'aide du tamis moléculaire 3Å (tamis). Le rapport molaire site OH/site COOH = 6/1 va être utilisé pour réaliser cette étude car c'est ce rapport qui nous permet d'obtenir une composition chimique riche en monoester de glycérol.

Equations de formation des esters de glycérol	Sens direct ( $k_i$ )	Sens indirect ( $k_{-i}$ )
$AU + Gly \rightleftharpoons MUG + H_2O$	$K_1$	$K_{-1}$
$MUG + AU \rightleftharpoons DUG + H_2O$	$K_2$	$k_{-2}$
$DUG + AU \rightleftharpoons TUG + H_2O$	$K_3$	$k_{-3}$
$H_2O + \text{tamis} \rightleftharpoons \text{tamis} - H_2O$	$K_4$	

Tableau II-8 : Equations de formation des esters de glycérol avec MUG, DUG et TUG étant respectivement le monoester, le diester et le triester,  $k_i$  la constante de vitesse de la réaction  $i$  dans le sens direct,  $k_{-i}$  la constante de vitesse de la réaction  $i$  dans le sens indirect et le tamis moléculaire 3Å noté ici tamis.

La vitesse de la réaction est la dérivée de la concentration des réactifs ou des produits en fonction du temps. Le signe de la vitesse est fonction soit du réactif ou du produit. Si l'expression de la vitesse de réaction est exprimée en fonction de la concentration des réactifs, l'équation de la vitesse de réaction est donnée par l'équation II-10. Si, elle est exprimée en fonction de la concentration des produits, l'équation de la vitesse de réaction est donnée par l'équation II-11.

$$v = -d[AU]/dt \quad \text{équation II-10}$$

$$v = d[MUG]/dt \quad \text{équation II-11}$$

Les équations de réactions du Tableau II-8, nous permettent en première approximation, de considérer que le système d'équations différentielles simultanées décrit une réaction cinétique de premier ordre.

$$d[AU]/dt = -k_1[AU][Gly] + k_{-1}[MUG][H_2O] - k_2[MUG][AU] + k_2[DUG][H_2O] - k_3[DUG][AU] + k_3[TUG][H_2O] \quad \text{équation II-12}$$

$$d[Gly]/dt = -k_1[AU][Gly] + k_{-1}[MUG][H_2O] \quad \text{équation II-13}$$

$$d[MUG]/dt = +k_1[AU][Gly] - k_{-1}[MUG][H_2O] - k_2[MUG][AU] + k_2[DUG][H_2O] \quad \text{équation II-14}$$

$$d[H_2O]/dt = +k_1[AU][Gly] - k_{-1}[MUG][H_2O] - k_4[H_2O] + k_2[MUG][AU] - k_2[DUG][H_2O] + k_3[DUG][AU] - k_3[TUG][H_2O] \quad \text{équation II-15}$$

$$d[DUG]/dt = +k_2[MUG][AU] - k_2[DUG][H_2O] - k_3[DUG][AU] + k_3[TUG][H_2O] \quad \text{équation II-16}$$

$$d[TUG]/dt = +k_3[DUG][AU] - k_3[TUG][H_2O] \quad \text{équation II-17}$$

Les résultats expérimentaux nous ont permis de faire des approximations. D'abord, nous pouvons ignorer la formation du triglycéride dont la concentration reste négligeable tout au long de la durée de la réaction. Ensuite, la concentration d'eau formée et partiellement piégée dans le milieu réactionnel n'est pas suivie expérimentalement. Le piégeage plus ou moins effectif de l'eau aura juste une incidence sur la réversibilité observée des équations. Ainsi, nous travaillerons donc avec des constantes de vitesse «corrigées». Par conséquent, nous supprimons l'équation II-17 de vitesse correspondant à la formation du TUG et la variation de la concentration de l'eau formée in-situ. Les équations de vitesse II-12, II-13, II-14, II-15 et II-16 deviennent :

$$d[AU]/dt = -k_1[AU][Gly] + k_{-1}[MUG][H_2O] - k_2[MUG][AU] + k_2[DUG][H_2O] \quad \text{équation II-18}$$

$$d[Gly]/dt = -k_1[AU][Gly] + k_{-1}[MUG][H_2O] \quad \text{équation II-19}$$

$$d[MUG]/dt = +k_1[AU][Gly] - k_{-1}[MUG][H_2O] - k_2[MUG][AU] + k_2[DUG][H_2O] \quad \text{équation II-20}$$

$$d[H_2O]/dt = +k_1[AU][Gly] - k_{-1}[MUG][H_2O] - k_4[H_2O] + k_2[MUG][AU] - k_2[DUG][H_2O] \quad \text{équation II-21}$$

$$d[DUG]/dt = +k_2[MUG][AU] - k_2[DUG][H_2O] \quad \text{équation II-22}$$

A l'équilibre, nous connaissons les concentrations molaires en acide undécylénique, diglycéride et monoglycéride. La concentration du glycérol est déduite des concentrations précédentes. En effet l'équation II-23 permet de déterminer la concentration du glycérol. De même, à l'état initial, la concentration en glycérol est deux fois plus importante que l'acide undécylénique. Elle est donnée par l'équation II-24. Ainsi, nous déduisons des équations II-21 et II-22, l'équation II-25 qui correspond à la concentration de l'eau formée.

$$[\text{Gly}] = [\text{Gly}]_i - ([\text{MUG}] + [\text{DUG}]) \quad \text{équation II-23}$$

$$[\text{Gly}]_i = 2[\text{AU}]_i \quad \text{équation II-24}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 3[\text{AU}]_i - ([\text{Gly}] + [\text{MUG}] + [\text{DUG}] + [\text{AU}]) \quad \text{équation II-25}$$

À l'équilibre, les vitesses d'évolution de tous les composés sont nulles, nous pouvons alors écrire les équations suivantes :

$$k_1 [\text{AU}][\text{Gly}] = k_{-1} [\text{MUG}][\text{H}_2\text{O}] \quad \text{équation II-26}$$

$$k_2 [\text{MUG}][\text{AU}] = k_{-2} [\text{DUG}][\text{H}_2\text{O}] \quad \text{équation II-27}$$

De ces équations, nous déduisons les constantes d'équilibres  $K_{\text{MUG}}$  et  $K_{\text{DUG}}$  respectivement des molécules MUG et DUG.

$$K_{\text{MUG}} = k_1/k_{-1} = [\text{MUG}][\text{H}_2\text{O}]/[\text{AU}][\text{Gly}] \quad \text{équation II-28}$$

$$K_{\text{DUG}} = k_2/k_{-2} = [\text{DUG}][\text{H}_2\text{O}]/[\text{MUG}][\text{AU}] \quad \text{équation II-29}$$

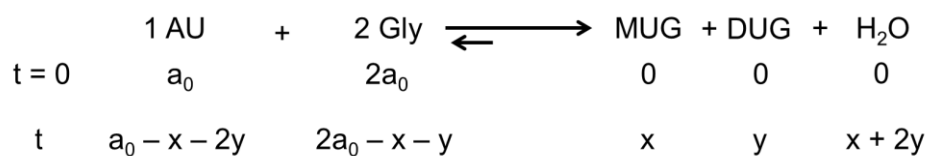
#### **Vitesse de réaction d'estérification directe:**

La vitesse de la réaction ( $v$ ) considérée est la vitesse de disparition de l'acide undécylénique dans le milieu réactionnel. Elle est donnée par l'équation II-30.

$$v = -d[\text{AU}]/dt = \frac{-k_1 [\text{AU}][\text{Gly}] - k_{-1} [\text{MUG}][\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{MUG}][\text{AU}]}{-k_{-2} [\text{DUG}][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{équation II-30}$$

Pendant toute la durée de la réaction, la concentration des réactifs et des produits évolue. Aucune espèce ne reste à concentration constante et aucune espèce n'a un temps de vie négligeable ou se trouve en fort excès. Par conséquent, l'équation II-30 ne peut vraiment se simplifier.

Pour simplifier l'équation II-30, nous considérons l'avancement de la réaction de la Figure II-57. Avec  $a_0$  et  $2a_0$ , les concentrations initiales en acide undécylénique et en glycérol et  $x$  et  $y$ , les concentrations indépendantes en MUG et en DUG à un instant  $t$  de la réaction.



**Figure II-57 : Avancement de la réaction d'estérification entre le glycérol et l'acide undécylénique.**

Les équations d'avancement de la réaction peuvent s'écrire :

$$[\text{AU}] = a_0 - x - 2y \quad \text{équation II-31}$$

$$[\text{Gly}] = 2a_0 - x - y \quad \text{équation II-32}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = x + 2y \quad \text{équation II-33}$$

En remplaçant les expressions des concentrations des équations II-31, II-32 et II-33 dans l'expression de la vitesse (équation II-30), nous obtenons l'équation II-34. Avec des constantes a, b, c, d et e fonction des différentes constantes de vitesse.

$$v = -k_1(a_0 - x - 2y)(2a_0 - x - y) - k_{-1}[\text{MUG}](x + 2y) + k_2[\text{MUG}](a_0 - x - 2y)$$

$$v = -k_1 x^2 - 2k_1 y^2 - 3k_1 xy + [3k_1 a_0 - (k_{-1} + k_2)[\text{MUG}]] x + [5k_1 a_0 + (2k_{-1} - 2k_2)[\text{MUG}]] y + k_2 [\text{MUG}] a_0 - 2k_1 a_0^2 \quad \text{équation II-34}$$

D'après l'équation II-34, nous pouvons dire que la vitesse de la réaction suit une loi polynomiale complexe de degré 2. La cinétique de la réaction est d'ordre 2.

### II.2.2.2. L'effet de l'eau sur la réaction d'estérification directe

Nous avons étudié l'influence de l'eau sur la réaction d'estérification du système glycérol/acide undécylénique pris dans un rapport molaire 2/1 à la température de 80°C et 120°C. La réaction est réalisée à pression atmosphérique, sans flux de gaz inerte en présence ou en l'absence de tamis moléculaire 3Å. Dans ces conditions, nous avons observé que l'eau formée *in-situ* est sous forme de vapeur à 100°C et à 120°C. Ces vapeurs se condensent sur les parois du réacteur et retombent dans le milieu réactionnel. De ce fait, nous avons étudié l'influence de l'eau formée et partiellement éliminée dans le milieu réactionnel par la détermination des constantes d'équilibre de la réaction expérimentale en les comparant aux constantes d'équilibre de la réaction, calculées théoriquement avec le Logiciel GEPASI par régression linéaire des données expérimentales obtenues après quantification du milieu réactionnel par chromatographie en phase gazeuse. Ce Logiciel a déjà été utilisé pour simuler les cinétiques des réactions biochimiques des voies métaboliques [75], [76].

Les constantes de vitesse sont calculées par régression des données expérimentales avec le Logiciel GEPASI. La fonction de corrélation (somme des carrés SSQ) est indiquée de même que la moyenne quadratique des résidus (RMSE). Les constantes d'équilibre sont déterminées selon les concentrations mesurées à la fin de la réaction si celles-ci sont à l'équilibre et déterminées également en fonction du rapport des constantes de vitesse calculées par GEPASI.

#### **Essais réalisés à une température de 80°C :**

La température de réaction est fixée à 80°C. Cette température a été choisie par rapport à la température d'ébullition de l'eau dans les conditions normales de température et de pression à 100°C. À 80°C, l'eau formée dans le milieu réactionnel est sous forme liquide. De ce fait, deux expériences ont été réalisées à cette température. Une expérience d'estérification du glycérol par l'acide undécylénique sans tamis moléculaire 3Å et une expérience d'estérification du glycérol par ce même acide gras en présence de tamis moléculaire 3Å avec 0,125 équivalent molaire en concentration en catalyseur ADBS.



**En l'absence de tamis moléculaire 3Å :**

A partir des équations II-23 et II-24, nous avons déterminé les constantes d'équilibre  $K_{\text{MUG}}$  et  $K_{\text{DUG}}$  en considérant les concentrations à l'équilibre après 20 minutes de réaction. Nous trouvons expérimentalement :

$$K_{\text{MUG}} = 1,00$$

$$K_{\text{DUG}} = 1,29$$

Nous observons que la constante d'équilibre  $K_{\text{MUG}}$  est inférieure à la constante d'équilibre  $K_{\text{DUG}}$ . Dans le cas du MUG,  $K_{\text{MUG}} = 1$  signifie qu'on a un équilibre parfait entre la réaction de formation du MUG et la réaction inverse. La réaction est bien réversible. De ce fait, nous pouvons dire ici que l'eau limite le déplacement de l'équilibre de la réaction vers la formation du MUG. Dans le cas du DUG, l'équilibre de la réaction est légèrement déplacé vers la formation du DUG car le  $K_{\text{DUG}} = 1,29$  est supérieur à 1.

La corrélation avec GEPASI donne une fonction de corrélation SSQ (somme des carrés) de 0,096 et une moyenne quadratique des résidus (RMS) de 0,096. D'où les valeurs obtenues de  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  et  $k_{-2}$  suivantes :

$$k_1 = 0,054 \pm 0,003 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0,050 \pm 0,007 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,062 \pm 0,014 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$k_{-2} = 0,055 \pm 0,018 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Des valeurs obtenues de  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  et  $k_{-2}$ , nous pouvons déduire les constantes d'équilibre théoriques de formation des deux esters partiels de glycérol :

$$K_{\text{MUG}} = 1,091$$

$$K_{\text{DUG}} = 1,29$$

La corrélation avec GEPASI des constantes d'équilibre est en accord avec les constantes d'équilibre obtenues expérimentalement. La preuve est faite que l'équilibre de la réaction est bien atteint. Sans piégeage de l'eau, nous avons équivalence des constantes de vitesse de la première réaction. La réaction va autant dans le sens direct qu'inverse ce qui est en accord avec les résultats de la modélisation. La réaction est réversible. De même, la réaction 1 a des constantes d'équilibre similaires à celles de la réaction 2.

Nous obtenons ainsi un degré de conversion de 77% et un rendement en esters partiels de glycérol de 41,5 % et une sélectivité de 70 %. Nous pouvons remarquer ici que la sélectivité en MUG est bonne. Elle peut s'expliquer par le fait que le glycérol est introduit en excès et ceux, malgré le rapport défavorable de  $K_{\text{MUG}}/K_{\text{DUG}}$ . En effet,  $K_{\text{MUG}}/K_{\text{DUG}} = [\text{MUG}]^2/[\text{DUG}] \times [\text{Gly}]$ . Le glycérol étant en excès dans le milieu réactionnel, si le rendement en MUG augmente par rapport aux diesters de glycérol (DUG), le rapport

$K_{MUG}/K_{DUG}$  peut rester faible (égale à 0,85) car l'augmentation de la concentration en MUG est fonction de l'excès de glycérol dans le milieu réactionnel.

**En présence de tamis moléculaire 3Å :**

L'introduction du tamis moléculaire 3Å dans le milieu réactionnel a pour but de piéger l'eau formée in-situ afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation du mono- et du diester de glycérol, le triester de glycérol étant négligeable dans ces conditions réactionnelles.

Les résultats expérimentaux nous ont permis de déterminer les constantes d'équilibre expérimentales à partir des mêmes équations II-23 et II-24. Nous obtenons :

$$K_{MUG} = 2,26$$

$$K_{DUG} = 1,68$$

La constante d'équilibre  $K_{MUG}$  est supérieure à la constante d'équilibre  $K_{DUG}$ .  $K_{MUG} = 2,26$  est supérieur à 1. Ce qui montre d'une part que l'équilibre de la réaction est bien déplacé vers la formation du MUG par rapport à la réaction sans tamis moléculaire. Et d'autre part, nous pouvons apprécier l'effet du tamis moléculaire (piégeage de l'eau) dans la réaction d'estérification. Pour  $K_{DUG} = 1,68$ , le tamis moléculaire permet d'améliorer le déplacement de l'équilibre de la réaction vers la formation du DUG.

La corrélation avec GEPASI donne, une fonction de corrélation SSQ de 0,11 et un RMS de 0,14. Nous déduisons alors les constantes de vitesses théoriques de formation des deux glycérides partiels de glycérol :

$$k_1 = 0,075 \pm 0,008 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0,037 \pm 0,007 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,13 \pm 0,066 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$k_{-2} = 0,098 \pm 0,055 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Des valeurs obtenues de  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  et  $k_{-2}$ , nous pouvons déduire les constantes d'équilibre théoriques de formation des deux esters partiels de glycérol :

$$K_{MUG} = 2,01$$

$$K_{DUG} = 1,37$$

Les résultats de la modélisation de la réaction sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement. Nous constatons que le temps pour atteindre de l'équilibre n'a pas évolué. Cependant, le sens direct de la première réaction est ici deux fois plus rapide que le sens inverse pour la formation du MUG alors que les constantes de vitesse sont équivalentes pour la deuxième réaction.

Au final, nous avons un degré de conversion de 85%. La sélectivité et le rendement en MUG obtenus sont respectivement de 76% et de 51,2 %. Ces valeurs (sélectivité et rendement) sont donc améliorées avec l'utilisation du tamis. Ce résultat était attendu concernant le degré de conversion et le rendement. Par contre,

la meilleure sélectivité obtenue peut être due au fait que l'eau piégée limite dans une moindre mesure la migration du groupement acyle entre le diester de glycérol et le monoester de glycérol.

### **Essai réalisé à la température de 120°C :**

A une température supérieure au point d'ébullition de l'eau, l'action de l'eau est source d'investigations lorsqu'elle se trouve dans son état liquide. Ainsi, nous avons effectué la même réaction à la température supérieure de 120°C.

L'équilibre thermodynamique de la réaction semble être atteint après 13 minutes. Cependant, les prélèvements effectués à des temps de réaction longs (à 103 minutes et 143 minutes) semblent montrer une re-augmentation de la concentration en acide undécylénique de 0,313 mol/kg à 0,402 mol/kg, une diminution de la concentration en diester de 0,474 mol/kg à 0,354 mol/kg et une légère augmentation de la concentration en monoester de 1,313 mol/kg à 1,521 mol/kg. Ce comportement ne peut être approché par le Logiciel de régression et ces points ne seront donc pas considérés. Ainsi, nous arrêtons la régression au prélèvement précédent, à 43 minutes.

Nous calculons ainsi les constantes d'équilibre du MUG et du DUG à l'aide des mêmes équations II-23 et II-24. Nous trouvons :

$$K_{\text{MUG}} = 2,58$$

$$K_{\text{DUG}} = 1,15$$

De même, par le rapport des constantes de vitesse (Tableau II-9), nous trouvons les constantes d'équilibre du MUG et du DUG théoriques :

$$K_{\text{MUG}} = 2,59$$

$$K_{\text{DUG}} = 1,28$$

Ces constantes d'équilibre calculées se corrélaient bien avec les constantes d'équilibre expérimentales. Ce résultat montre encore une fois que le model est en accord l'expérience. Les constantes de vitesse sont données dans le Tableau II-9 avec une SSQ de 0,005 et un RMS de 0,032.

Constantes de vitesse de la réaction (kg.mol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
$k_1 = 0,200$
$k_{-1} = 0,077$
$k_2 = 0,149$
$k_{-2} = 0,116$

**Tableau II-9 : Constantes de vitesse de la réaction à 120°C.**

La constante d'équilibre  $K_{\text{MUG}} = 2,59$  pour la réaction de formation du MUG indique une faible réversibilité de la réaction. La deuxième réaction successive est celle de la formation du DUG, par contre est davantage réversible. Au final, après 43 min de réaction, la conversion de l'acide undécylénique est de 85% et le rendement en MUG atteint 58% avec une sélectivité de 82% à l'équilibre. Ces valeurs peuvent s'expliquer par la haute valeur élevée de  $k_2$  et la faible valeur de  $k_{-1}$ .

Si nous considérons les derniers prélèvements, la sélectivité augmente à 90% tandis que la conversion diminue à 76% ce qui indique une réorganisation prépondérante du milieu réactionnel au temps long. Il est possible que, en l'absence de tamis, l'eau étant sous forme de vapeur à 120°C interagisse préférentiellement avec le MUG et le DUG pour favoriser le transfert du groupement acyle, reformant ainsi de l'acide undécylénique de départ et du monoester de glycérol.

Dans les conditions expérimentales drastiques en appliquant le vide à 0,407 bar au tamis moléculaire 3Å, nous avons calculé les différentes constantes d'équilibre des équations de formation du MUG et du DUG après 10 min de réaction.

$$K_{\text{MUG}} = 31,52$$

$$K_{\text{DUG}} = 14,79$$

Au vu des valeurs très élevées des constantes d'équilibre, nous pouvons dire que les réactions de formation du MUG et du DUG sont totalement irréversibles que les réactions réalisées dans des précédentes conditions expérimentales. Les réactions sont très déplacées vers la formation des produits. Ainsi, l'association de l'effet d'une température élevée et du vide pour éliminer plus facilement l'eau formée permet de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation des deux produits après 10 min de réaction. De ce fait, elle est propice à la mise œuvre des réactions successives de formation du MUG et du DUG en un temps très court.

Nous avons aussi modélisé cette expérience en déterminant les constantes de vitesse. Elles sont données dans le Tableau II-10 avec une SSQ de 0,104 et un RMS de 0,132. Les valeurs des constantes de vitesse dans les sens directes  $k_1 = 0,2 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$  et  $k_2 = 0,53 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$  sont très élevées et elles sont supérieures aux constantes de vitesse dans le sens indirect  $k_{-1} = 0,009 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$  et  $k_{-2} = 0,08 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . Cela traduit bien le caractère irréversible de la réaction d'estérification directe dans ces conditions.

Constantes de vitesse de la réaction ( $\text{kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$k_1 = 0,200$
$k_{-1} = 0,009$
$k_2 = 0,530$
$k_{-2} = 0,080$

**Tableau II-10 : Constantes de vitesse après 10 min de réaction.**

Nous trouvons les constantes d'équilibre du MUG et du DUG théoriques :

$$K_{\text{MUG}} = 21,13$$

$$K_{\text{DUG}} = 6,85$$

Ce modèle ne colle pas avec la réalité expérimentale. En effet, la constante d'équilibre théorique  $K_{\text{MUG}} = 21,13$  n'est pas du même ordre de grandeur que la constante d'équilibre expérimentale ( $K_{\text{MUG}} = 31,52$ ). Elle est plutôt inférieure à celle-ci. Quant à la constante d'équilibre de formation du DUG, la constante d'équilibre théorique du DUG avec un  $K_{\text{DUG}} = 6,85$  est presque deux fois inférieure à la constante d'équilibre expérimentale ( $K_{\text{DUG}} = 14,79$ ).

Il apparaît que les réactions sont peu réversibles. Ainsi la conversion de l'acide undécylénique est totale, son taux de conversion est de l'ordre de 98,35%. Concernant la sélectivité en monoglycéride, elle est de 78,93% ce qui est proche de la valeur mesurée sans application du vide. Il est à noter que la concentration en diester de glycérol diminue à 0,306 mol/kg après 45 minutes de réaction après avoir atteint un maximum de 0,475 mol/kg à 6 minutes, cela sans que la concentration en triester de glycérol n'augmente. La concentration en acide undécylénique ne semble pas non plus augmentée dans le milieu réactionnel mais la concentration en monoester de glycérol semble évoluée comme le montre la Figure II-58. Cela semble indiquer encore une fois un transfert du groupement acyle entre le MUG et le DUG préférentiellement du diester en faveur du monoester. L'acide undécylénique formé est alors reconsommé par le glycérol.

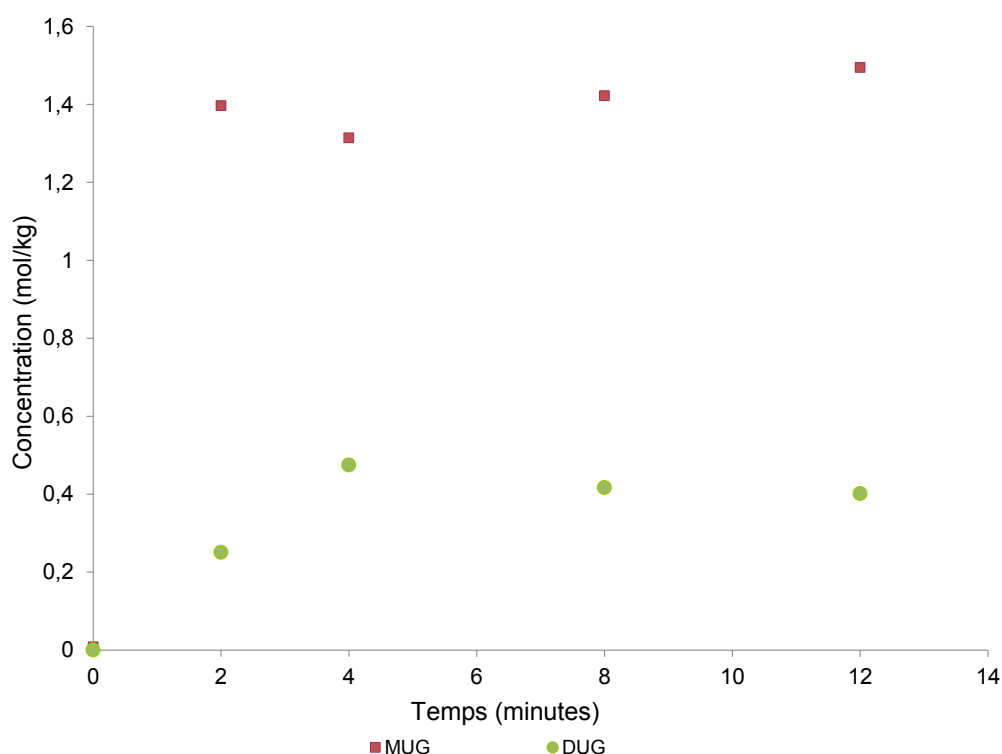


Figure II-58 : Variation de la concentration des esters partiels de glycérol d'acide undécylénique en fonction du temps.

**Effet de l'eau générée in-situ :**

Pour déterminer le rôle de l'eau dans le milieu réactionnel, nous avons introduit la quantité d'eau produite lors d'une réaction du système glycérol/acide undécylénique 2/1 en poids catalysé en présence de 0,08 équiv. molaire d'ADBS à 80°C. Cette quantité d'eau a été déterminée à partir de la composition molaire du mélange réactionnel obtenu après analyse par CPG. Elle correspond à 3,72 g d'eau. De ce fait, nous avons introduit dans un réacteur de 250 mL, 0,217 mol d'acide undécylénique, 0,434 mol de glycérol et 3,72 g d'eau ultra-pure. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C puis l'ADBS (0,027 mol) est ajouté. Le résultat montre une accélération de la réaction qui passe par un temps de réaction largement diminué. En effet, le temps de réaction pour atteindre l'équilibre thermodynamique passe de 20 minutes à 5 minutes à la même température (80°C). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le système glycérol/AU/ADBS/eau est un système organisé comme nous l'avons observé en microscopie optique. Cette organisation peut se faire entre l'ADBS et l'eau dans le système d'une part et entre l'eau et les esters partiels de glycérol formés d'autre part. De plus, à 80°C ce système devient homogène et cela favorise la mise en contact et le transfert de matières. La catalyse par le système organisé ADBS/eau a aussi été montré par *Han et Chu*, (2005) dans l'estérification du système en microémulsion cyclohexane/ADBS/eau. En effet, l'eau augmente systématiquement la vitesse de la réaction [77], [78] et favorise la conversion de l'acide undécylénique de 75% en esters partiels.

Dans nos conditions opératoires, l'eau joue un rôle essentiel dans la réaction d'estérification entre le glycérol et l'acide undécylénique en présence de l'acide dodécylbenzène sulfonique (ADBS) comme catalyseur. Il permet d'auto-assembler et d'organiser le système réactionnel. Cela permet d'accélérer la mobilité des molécules et le transfert de matière. De plus, l'effet de l'eau couplé à l'effet de l'apport thermique permet de concentrer le mélange réactionnel en esters partiels de glycérol par le transfert des groupements acyles des deux esters partiels de glycérol.

### **II.2.2.3. Energies d'activation des esters de glycérol du système glycérol/acide undécylénique/ADBS/tamis moléculaire 3Å**

L'énergie d'activation est l'énergie nécessaire aux réactifs d'une réaction chimique pour acquérir et former un complexe activé afin de franchir la barrière d'énergie pour former le ou les produits attendus. Elle est donnée par la loi d'Arrhénius dont l'expression de la loi est donnée par l'équation II-35.

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

équation II-35

Avec k, constant de vitesse,  $E_a$ , l'énergie d'activation, R, la constant des gaz parfaits, A, le facteur de choc ou de fréquence (fréquence de collision) et T, la température.

Il existe deux approches de détermination de l'énergie d'activation. Une approche expérimentale ou graphique qui consiste à tracer le Logarithme de la constante de vitesse ( $\ln k$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ). Si le graphe est une droite, on peut alors dire que la réaction suit la loi d'Arrhénius dans la plage de températures étudiées. La pente de cette droite ( $-E_a/R$ ) permet alors de déduire l'énergie d'activation de la réaction. Cette méthode sera utilisée pour déterminer les énergies d'activation dans le cadre de notre étude du système glycérol/acide undécylénique/ADBS/tamis moléculaire 3Å.

La deuxième approche consiste à modéliser et à calculer l'énergie la plus stable des molécules des espèces intermédiaires d'obtention de chaque ester de glycérol. De ce fait, nous pouvons apprécier l'énergie de chaque état jusqu'à la molécule voulue. Les énergies seront calculées en mode semi-empirique avec l'algorithme « PM7 ». Nous considérons que les molécules se situent en milieu liquide, l'influence du solvant sera implicitement calculée avec le Logiciel « COSMO ». Le glycérol étant le composé majoritaire, nous le considérons comme solvant. Nous négligerons la présence d'eau au cours de la réaction.

D'après les expériences précédentes, nous avons bien vu que le piégeage de l'eau est un paramètre important pour l'obtention d'un haut degré de conversion de l'acide undécylénique. Il est alors décidé de travailler en présence du tamis moléculaire 3Å. Nous avons réalisé deux études pour comprendre et modéliser le système de formation des différents esters de glycérol. La première étude consiste à étudier théoriquement les énergies de formation des différents esters en modélisant le système réactionnel. La deuxième étude consiste à déterminer expérimentalement ces énergies d'activation dans le cas où le modèle est en accord avec l'expérience. De ce fait, des expériences ont été réalisées à différentes températures (30°C, 50°C, 80°C et 120°C) et à différentes concentrations de catalyseur (0 équiv., 0,08 équiv. et 0,125 équiv.). Les essais ont été réalisés en présence de tamis moléculaire 3Å pour améliorer les rendements.

#### II.2.2.3.1. Etude théorique de l'énergie d'activation

##### ***La formation de l' $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol ( $\alpha$ -MUG) :***

Pour comprendre si la réaction est favorisée d'un point de vue thermodynamique, il est important de calculer l'énergie du système aux différentes étapes du chemin réactionnel en considérant que nous avons une réaction classique d'estérification en catalyse acide. La Figure II-59 présente le mécanisme de formation de l' $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol à partir de la réaction entre l'acide undécylénique et du glycérol catalysée par l'ADBS. L'état initial se compose de : l'acide undécylénique (AU), le glycérol (Gly) et le catalyseur acide dodécylbenzène sulfonique (ADBS) qui sera simplifié par la forme protonée  $H^+$ .

La première étape consiste à activer l'acide undécylénique avec le catalyseur acide dodécylbenzène sulfonique par la protonation du carbonyle de la fonction acide carboxylique. La délocalisation des électrons sur le carbonyle de l'acide undécylénique favorise l'attaque de cette dernière par la fonction hydroxyle du glycérol en  $\alpha$  (étape b). Les étapes c, d et e correspondent au réarrangement de la molécule qui se traduit par une élimination d'une molécule d'eau. L'élimination de l'eau correspondant à l'étape finale a permis d'avoir une réorganisation de la structure en des formes mésomères (étape f). La régénération du catalyseur  $H_3O^+$  permet d'obtenir le  $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol (étape g). De plus, nous voyons qu'entre l'état initial avec l'acide undécylénique et le glycérol et l'état final avec le monoester et l'eau, nous avons sept molécules intermédiaires et autant d'états énergétiques différents.

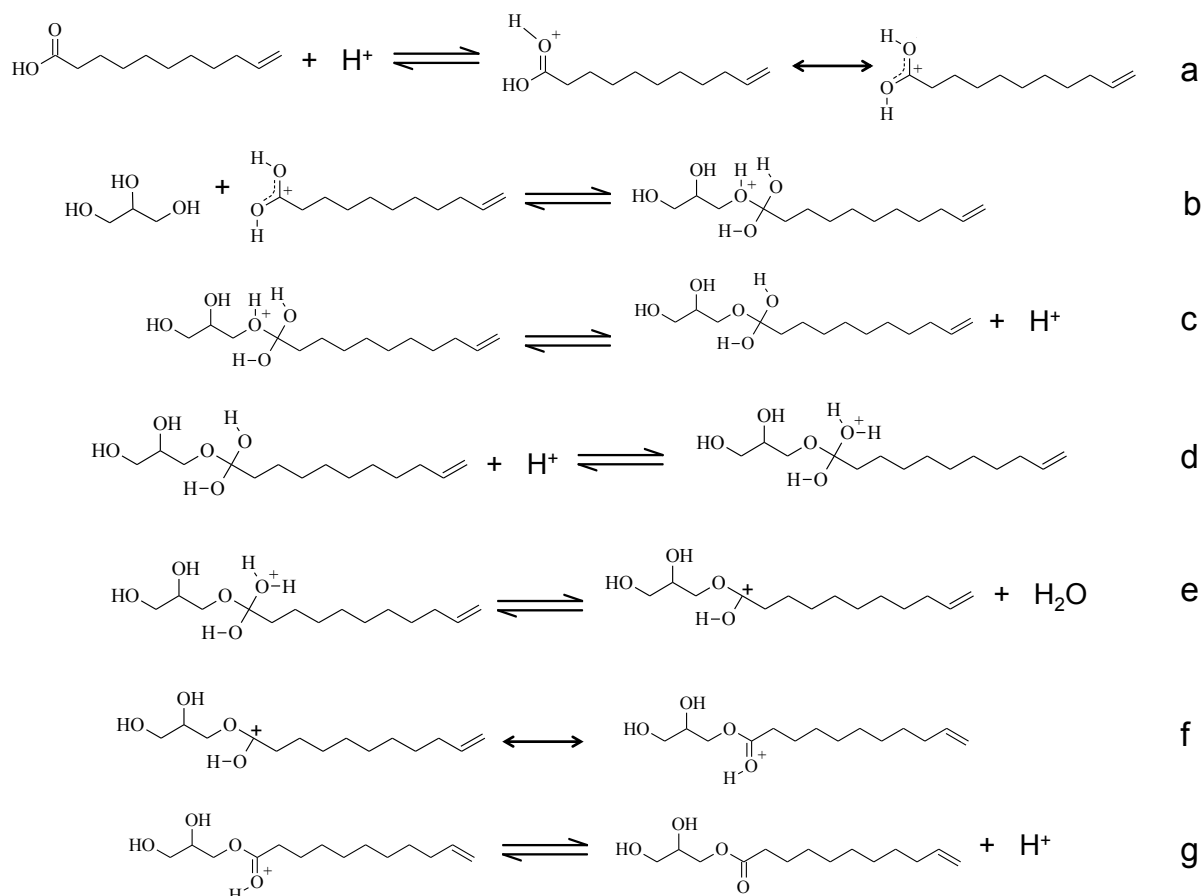


Figure II-59 : Schéma réactionnel de la formation du  $\alpha$ -MUG en catalyse acide.

Le Tableau II-11 montre les expressions des énergies de formation et les différents intermédiaires réactionnels de formation du  $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol. L'énergie d'activation de l'état initial (a1) peut donc s'écrire comme l'addition stœchiométrique des énergies de formation (en kcal/mol) de ses différents constituants. Il est donné par l'équation II-36. L'énergie de l'état intermédiaire a2 est calculée par l'équation II-37. Elle correspond aussi à l'addition des énergies de a2, du glycérol et d'eau. Les équations II-38 à II-42 correspondent au calcul des énergies d'activation des intermédiaires réactionnels 1 à 5. L'énergie d'obtention du  $\alpha$ -MUG est donnée par l'équation II-43.



Etats	Molécules intermédiaires (T)	Expression des énergies de formation	
a1		$E^f(T^{a1}) + E^f(\text{Gly}) + E^f(\text{H}_2\text{O})$	équation II-36
a2		$E^f(T^{a2}) + E^f(\text{Gly}) + E^f(\text{H}_2\text{O})$	équation II-37
1		$E^f(T^1) + E^f(\text{H}_2\text{O})$	équation II-38
2		$E^f(T^2) + E^f(\text{H}_3\text{O}^+)$	équation II-39
3		$E^f(T^3) + E^f(\text{H}_2\text{O})$	équation II-40
4		$E^f(T^4) + 2E^f(\text{H}_2\text{O})$	équation II-41
5		$E^f(T^5) + 2E^f(\text{H}_2\text{O})$	équation II-42
Final		$E^f(\text{MUG}) + E^f(\text{H}_2\text{O}) + E^f(\text{H}_3\text{O}^+)$	équation II-43

Tableau II-11 : Représentation des différents états du chemin réactionnel.

La Figure II-60 présente le diagramme des énergies des différents états intermédiaires tout au long du chemin réactionnel de formation du  $\alpha$ -monoundécenoate de glycérol obtenu à l'aide de l'algorithme PM7. Sur ce diagramme, nous remarquons que nous n'avons pas une différence importante entre l'énergie de l'état initial ( $E^i$ ) et celle de l'état final ( $E^f$ ). Cette différence d'énergie entre l'état initial et l'état final est de seulement 4,5 kcal/mol ce qui implique une faible stabilisation du système après réaction. Le système réactionnel glycérol et acide undécylénique en catalyse acide augmente l' $\alpha$ -MUG (sens direct). Pour avoir le sens inverse, il suffit de fournir au système une énergie supérieure à 4,5 kcal/mol.

Dans le sens direct, l'énergie d'activation, dans le cas d'une estérification directe en catalyse acide, devrait être au minimum de  $E^1 - E^{a2} = 11$  kcal/mol. Cette énergie correspond à la différence des énergies des configurations les plus stables de l'étape critique « a2 » et « 1 » d'addition du glycérol sur l'acide

undécylénique activé par le catalyseur  $H^+$ . Dans le sens inverse, elle devrait être au minimum de  $E^5 - E^f = 12$  kcal/mol de l'étape critique « final (f) » et « 5 ». La différence de ces deux valeurs est faible et, en considérant la précision de l'algorithme PM7 (AUE =  $\pm 3,62$  kcal/mol sur 370 molécules  $C_xH_yO_z$ ), la constante de vitesse de réaction inverse devrait être à peu près égale à celle du sens direct, ce qui laisse présager une athermie de la réaction. Ainsi, d'après ce résultat, il semble évident que la température ne pourra avoir qu'un effet cinétique sur la réaction et ne devrait pas en modifier le rendement à l'équilibre. Pour améliorer ce dernier, il faut alors diminuer la prépondérance des réactions inverses et déplacer l'équilibre, notamment en piégeant l'eau formée.

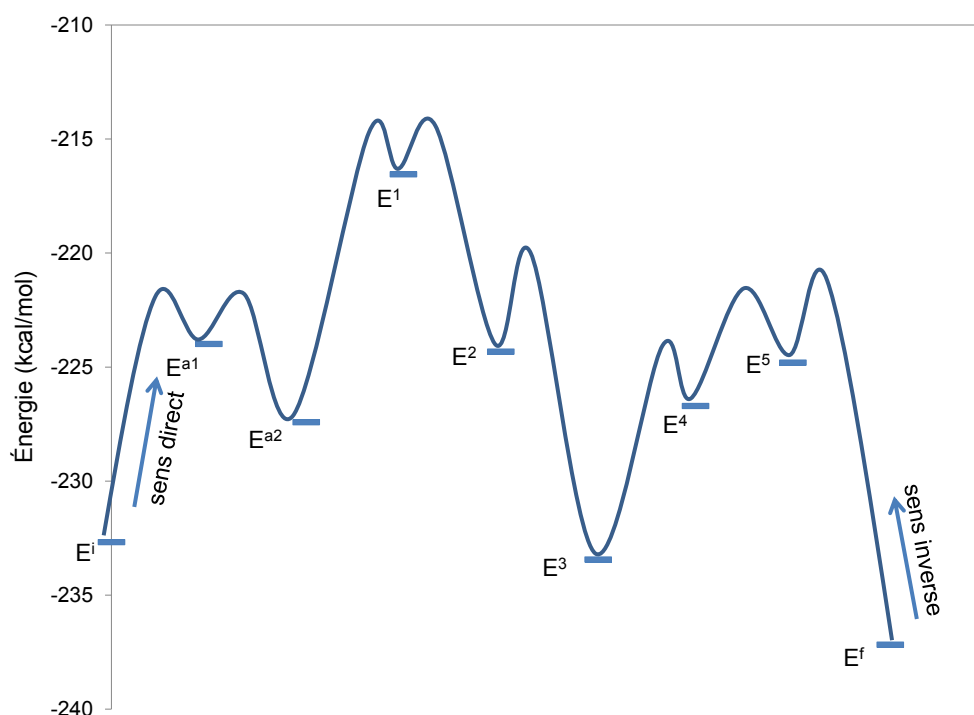


Figure II-60 : Représentation des énergies des différents états intermédiaires le long du chemin réactionnel de la formation de l' $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol. Un tracé qualitatif de la courbe permettant de relier les états avec les énergies de transition est aussi représenté.

### La formation de l' $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de glycérol :

La formation du diester de glycérol se fait à partir du monoester de glycérol. En effet, comme le montre la Figure II-61, le mécanisme de formation du  $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de glycérol s'effectue de la même façon que la formation du  $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol. Le catalyseur ADBS qu'on note aussi  $H^+$  active l'acide undécylénique puis se dernier est attaqué par le  $\alpha$ -MUG pour donner ensuite le même nombre d'intermédiaires réactionnels l' $\alpha,\alpha'$ -DUG.

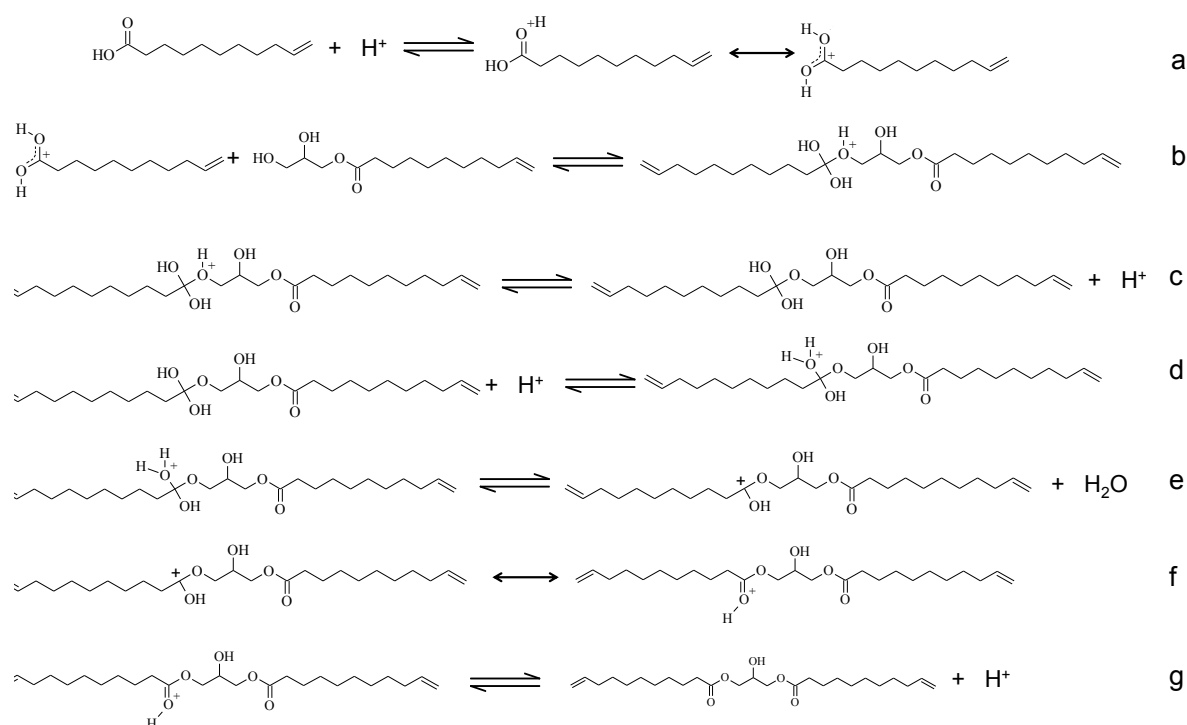


Figure II-61 : Schéma réactionnel de la formation du  $\alpha,\alpha'$ -DUG en catalyse acide.

La Figure II-62 montre le diagramme des énergies d'activation des différents états intermédiaires d'obtention du  $\alpha,\alpha'$ -DUG. Le tracé reliant les énergies est purement qualitatif. Seule l'énergie de la conformation la plus stable a été quantifiée.

L'énergie d'activation dans le sens direct est au minimum de  $E^1 - E^{a2} = 8,8$  kcal/mole et dans le sens inverse de  $E^5 - E^f = 8,4$  kcal/mole. Nous retrouvons donc encore une réaction totalement réversible et athermique. Ces valeurs sont comparables et même légèrement inférieures à celles de la première réaction. Ainsi, d'après ce résultat, il sera difficile d'éviter la formation de diester en jouant sur la température et ce dernier paramètre ne semble pas pouvoir être utilisé pour améliorer la sélectivité de la réaction d'estérification directe en faveur du monoester de glycérol. De même, un piégeage de l'eau interviendra de façon identique pour le MUG et le DUG et risque même d'être défavorable par la migration du groupement acyle entre le MUG et le DUG étant donné que l'énergie d'activation de la réaction inverse est inférieure à celle du MUG. Ainsi, pour diminuer la formation du diester, il faudra surtout jouer sur un excès de glycérol par rapport à l'acide undécylénique.

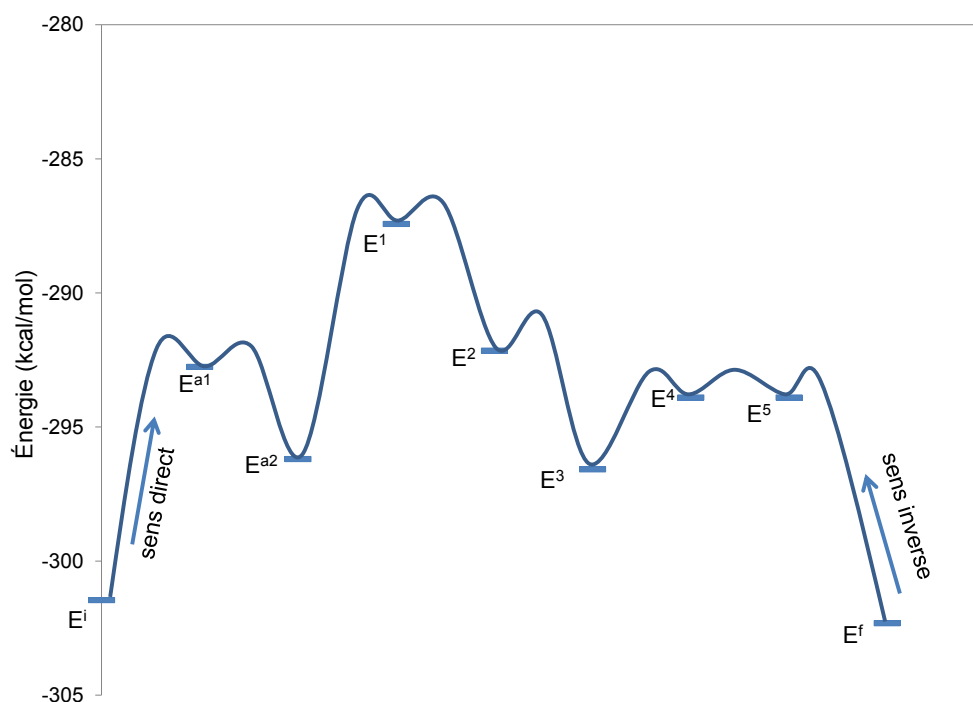


Figure II-62 : Représentation des énergies des différents états intermédiaires le long du chemin réactionnel de la formation de l' $\alpha,\alpha$ -diundécénoate de glycérol. Un tracé qualitatif de la courbe permettant de relier les états avec les énergies de transition est aussi représenté.

#### La formation du triundécénoate de glycérol :

La formation de triester de glycérol se fait à partir du diester de glycérol. En effet, les différentes expériences ont montré que le MUG et le DUG se forment par des réactions consécutives qui deviennent par la suite des réactions parallèles. D'où la nécessité d'avoir le DUG pour pouvoir former le triester de glycérol. Le mécanisme d'obtention de cette molécule est identique aux mécanismes de formation du  $\alpha$ -MUG et  $\alpha,\alpha'$ -DUG. La Figure II-63 présente le diagramme des énergies d'activation des intermédiaires réactionnels d'obtention du TUG. Comme précédemment, le tracé reliant les énergies est purement qualitatif. Seule l'énergie de la conformation la plus stable a été quantifiée.

Dans le cas de notre étude, nous n'avons pas de stabilisation entre l'état final et l'état initial. De même, l'énergie de transition dans le sens direct sera au moins de 19,5 kcal/mol contre 15,1 kcal/mol dans le sens inverse. Nous voyons que dans ces conditions, le triester de glycérol sera moins favorablement formé que les mono- et les diesters de glycérol. Le TUG se formera surtout si l'eau est totalement éliminée du milieu réactionnel et la réaction s'effectue à une température élevée.

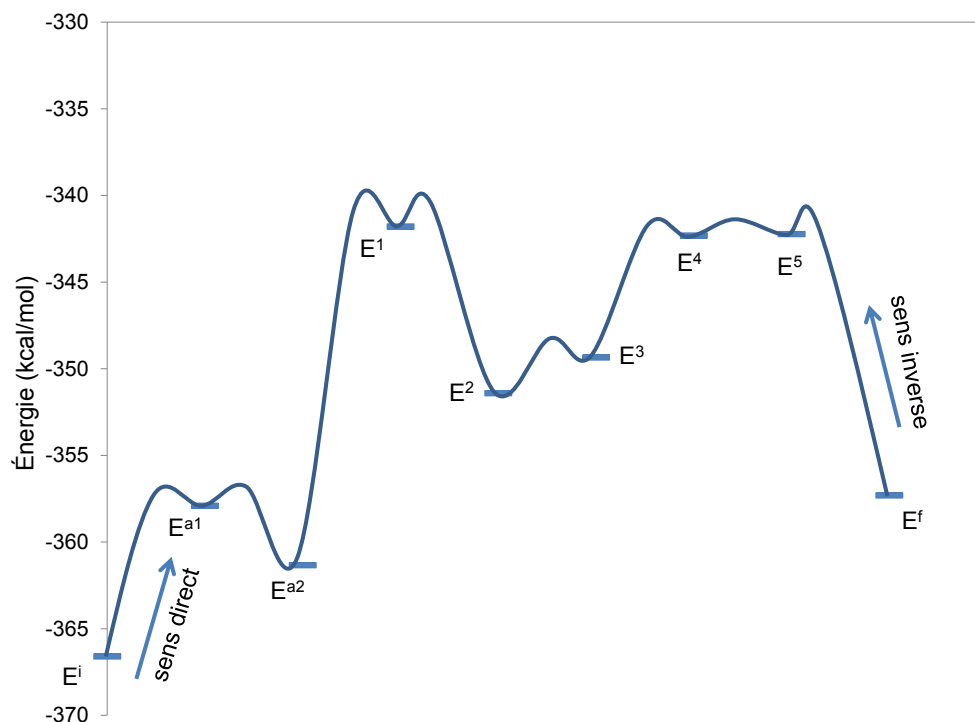
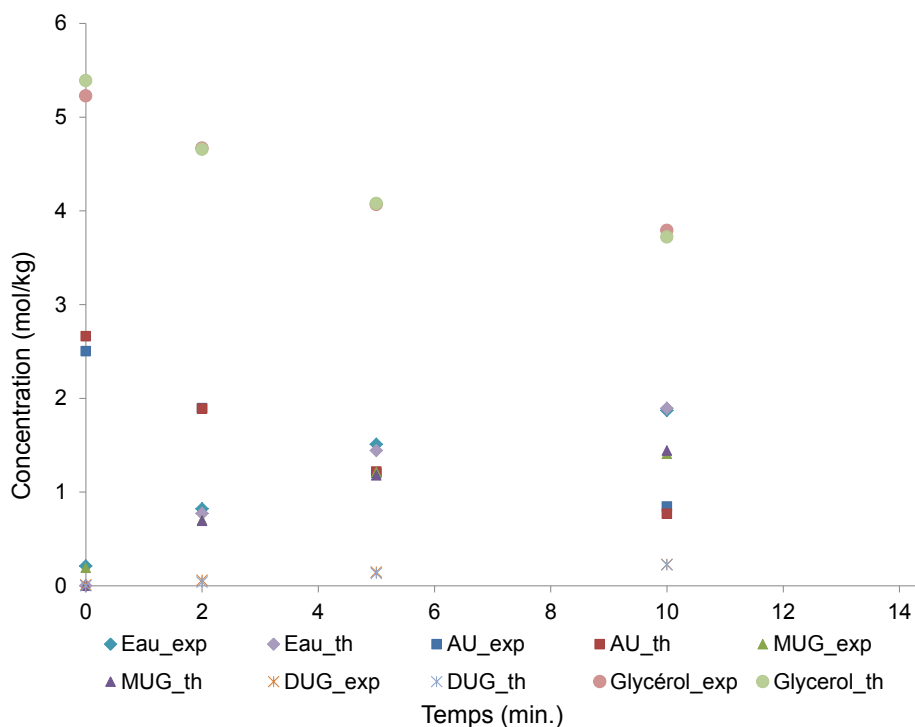


Figure II-63 : Représentation des énergies des différents états intermédiaires le long du chemin réactionnel de la formation du triundécénoate de glycérol. Un tracé qualitatif de la courbe permettant de relier les états avec les énergies de transition est aussi représenté.

#### II.2.2.3.2. Etude expérimentale de l'énergie d'activation de l'ester partiel de glycérol du système glycérol/acide undécylénique/ADBS/tamis moléculaire 3Å

Mis à part les expériences à 50°C et 80°C avec 0,125 équiv. molaire d'ADBS, la fonction de corrélation est toujours inférieure à 0,1, indiquant une bonne régression des données expérimentales. La Figure II-64 montre la corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par modélisation d'une réaction d'estérification réversible dans le cadre d'une réaction d'estérification avec 0,08 équiv. molaire en ADBS à 100°C. Nous pouvons observer que les valeurs obtenues par modélisation sont très proches et même se superposent aux valeurs obtenues expérimentalement. Ce résultat montre que le modèle choisi est en accord avec ce qui se passe dans le réacteur batch. Il est très proche de la réalité expérimentale.



**Figure II-64 : Corrélation entre les valeurs expérimentales des concentrations ( $X_{\text{exp}}$ ) et les valeurs théoriques ( $X_{\text{th}}$ ) dans l'exemple d'une réaction à 0,08 équiv. molaire d'ADBS à 100°C. X, le composé du mélange réactionnel.**

Le Tableau II-12 résume et regroupe les valeurs des constantes d'équilibre et de constantes de vitesse du MUG et du DUG obtenues expérimentalement aux différentes conditions opératoires. Toutes les expériences ont été réalisées en présence de tamis moléculaires 3Å.

Les expériences effectuées en l'absence de tamis moléculaire 3Å ne permettent pas la formation de monoesters de glycérol à des températures inférieures ou égales à 80°C. Les réactions à 100°C et 120°C permettent alors d'obtenir des concentrations mesurables de monoesters de glycérol permettant de considérer leur formation. Seule la réaction d'estérification à 120°C permet de former le DUG avec le rendement de 0,67% et sélectivité de 7,78%. La catalyse acide généralement catalysée par la fonction carboxylique de l'acide undécylénique contribue à l'initiation de la réaction d'estérification catalytique. Ce comportement a aussi été observé par Lacaze-Dufaure et Mouloungui (2000) lors de la réaction d'estérification de l'acide oléique avec le 2-éthylhexanol sans catalyseur [62]. Ainsi, l'acide undécylénique et le glycérol s'agrègent en système organisé favorable à la réaction d'estérification sous l'apport thermique.

A 80°C, nous sommes très loin de l'équilibre et il est impossible de considérer la réversibilité de la première réaction.  $K_{\text{MUG}}$  et  $K_{\text{DUG}}$  sont calculés uniquement à partir du rapport des constantes de vitesse par les équations II-23 et II-24.

Nous pouvons observer sur le Tableau II-12 que les constantes de vitesse évoluent avec la température et la concentration en catalyseur. En effet, pour une même concentration en catalyseur par exemple 0,08 équiv. molaire en ADBS, la constante de vitesse  $k_1$  de formation du MUG (sens direct) passe de  $7,1 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  à 30°C à  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  à 80°C. Idem pour l'expérience en absence de catalyseur ADBS, la constante de vitesse est de  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  à 80°C. L'ajout de 0,125 équiv. molaire en

ADBS permet d'obtenir une constante de vitesse de  $k_1 = 0,075 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . Cette tendance a aussi été observé dans la littérature [65]. Cependant, la constante de vitesse de  $3,11.10^{-2} \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$  mesurée à  $120^\circ\text{C}$ , malgré une bonne régression des points expérimentaux, est inférieure à  $0,200 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , la valeur obtenue à  $100^\circ\text{C}$ . Cette diminution, est aussi observée pour la concentration en ADBS de 0,125 équiv. molaire. Elle peut être due au passage d'un équilibre liquide/liquide à un équilibre liquide/vapeur car à ces températures ( $100^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ ) l'eau est dans un état de vapeur, le tamis moléculaire 3Å a une moins bonne efficacité de rétention d'eau à ces températures.

A  $80^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  les constantes d'équilibre sont supérieures à l'unité, ce qui indique que les réactions sont favorisées dans le sens direct. De même,  $K_{\text{MUG}} > K_{\text{DUG}}$ , nous avons donc un équilibre de la réaction déplacé vers la formation privilégiée du monoesters de glycérol. En effet, si nous cherchons à produire sélectivement le monoester de glycérol, les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  doivent être élevées comparativement aux constantes  $k_{-1}$  et  $k_{-2}$ . Ainsi, il est important d'avoir un rapport  $K_{\text{MUG}}/K_{\text{DUG}}$  le plus haut possible. Par contre, pour un fort degré de conversion, il faut que  $k_1$  et  $k_2$  soient élevés par rapport à  $k_{-1}$  et  $k_{-2}$  soit le produit  $K_{\text{MUG}}$  et  $K_{\text{DUG}}$  le plus haut possible. A  $30^\circ\text{C}$ , l'équilibre n'est pas encore atteint après 262 minutes et à  $50^\circ\text{C}$ , nous sommes presque à l'équilibre après 107 minutes. Nous pouvons ainsi comparer les constantes d'équilibre obtenues avec le rapport des constantes de vitesse calculées et en considérant le rapport des concentrations à l'équilibre.

Pour la concentration en ADBS de 0,125 équiv. molaire, nous sommes presque à l'équilibre à  $30^\circ\text{C}$  après 180 min de réaction. Nous pouvons observer des différences importantes entre les constantes d'équilibre obtenues selon le rapport des constantes de vitesse et le rapport des concentrations à l'équilibre. Ces différences peuvent provenir de l'incertitude des mesures expérimentales, rappelant que le calcul expérimental considère les concentrations à un temps donné tandis que le calcul théorique utilise la régression sur l'ensemble des points expérimentaux. Nous retrouvons en tout cas des rapports  $K_{\text{MUG}}/K_{\text{DUG}}$  supérieurs à l'unité, indiquant que le monoester de glycérol est préférentiellement formé. Par contre, à  $120^\circ\text{C}$ , les constantes de vitesse ne sont pas significativement différentes de celles observées sans tamis. Ainsi, il semble que ce dernier soit inutile à cette température.

<i>Cat.</i>	<i>T (°C)</i>	<i>K<sub>MUG</sub></i>	<i>K<sub>DUG</sub></i>	<i>k<sub>1</sub></i>	<i>k<sub>-1</sub></i>	<i>k<sub>2</sub></i>	<i>k<sub>-2</sub></i>	<i>SSQ/RMS</i>
<b>0 équiv.</b>	<b>80</b>	ND	ND	$7,5 \cdot 10^{-6}$	ND	ND	ND	$1,5 \cdot 10^{-6}/5 \cdot 10^{-4}$
	<b>100</b>	0,002 <sup>t</sup>	ND	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$10,0 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$1,9 \cdot 10^{-5}/1,5 \cdot 10^{-3}$
	<b>120</b>	0,046 <sup>t</sup>	0,038 <sup>t</sup>	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}/9 \cdot 10^{-3}$
<b>0,08 équiv.</b>	<b>30</b>	0,40 <sup>t</sup>	0,18 <sup>t</sup>	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,003/0,02
	<b>50</b>	1,54 <sup>e</sup>	0,52 <sup>e</sup>	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,0022/0,0179
		1,39 <sup>t</sup>	0,72 <sup>t</sup>					
	<b>80</b>	1,89 <sup>e</sup>	0,77 <sup>e</sup>	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	0,030/0,058
		1,53 <sup>t</sup>	0,64 <sup>t</sup>					
	<b>100</b>	2,90 <sup>e</sup>	1,90 <sup>e</sup>	0,200	0,068	0,170	0,097	0,018/0,04
		2,91 <sup>t</sup>	1,72 <sup>t</sup>					
	<b>120</b>	2,46 <sup>e</sup>	2,22 <sup>e</sup>	$3,11 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$3,40 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	0,040/0,076
		2,07 <sup>t</sup>	1,89 <sup>t</sup>					
	<b>30</b>	0,49 <sup>e</sup>	0,36 <sup>e</sup>	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$6,34 \cdot 10^{-3}$	0,024	0,015/0,049
		0,50 <sup>t</sup>	0,26 <sup>t</sup>					
	<b>50</b>	2,11 <sup>e</sup>	1,05 <sup>e</sup>	0,032	0,024	0,0066	0,0089	0,28/0,18
		1,31 <sup>t</sup>	0,74 <sup>t</sup>					
<b>0,125 équiv.</b>	<b>80</b>	2,26 <sup>e</sup>	1,68 <sup>e</sup>	0,075	0,037	0,13	0,10	0,11/0,14
		2,01 <sup>t</sup>	1,37 <sup>t</sup>					
	<b>100</b>	3,88 <sup>e</sup>	1,70 <sup>e</sup>	0,19	0,047	0,26	0,12	0,036/0,055
		3,97 <sup>t</sup>	2,18 <sup>t</sup>					
	<b>120</b>	3,28 <sup>e</sup>	2,06 <sup>e</sup>	0,13	0,044	0,15	0,07	0,019/0,062
		2,89 <sup>t</sup>	2,04 <sup>t</sup>					

Tableau II-12 : Constantes d'équilibre et de vitesse à différentes températures et concentrations d'ADBS. SSQ : somme des carrés ; RMS : root mean square error, xe : valeur expérimentale à l'équilibre, xt : valeur théorique obtenue par le rapport des constantes de vitesse. Les constantes de vitesse sont exprimées en kg.mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>.

Par la méthode graphique, nous avons déterminé l'énergie d'activation expérimentale. De l'équation II-35, nous déduisons l'équation II-44.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

équation II-44

La pente de la droite  $\ln k$  en fonction  $1/T$  nous donne  $\ln A$  et l'expression de l'énergie d'activation  $- E_a/R$ .



### En l'absence de catalyseur ADBS:

Sans ADBS, seule l'énergie d'activation de la formation de monoglycéride peut être calculée à partir de la constante de vitesse mesurée à 80°C, 100°C et 120°C. La Figure II-65 montre bien que la variation du  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  donne une droite dont la pente est  $-E_a/R = -12909$  et  $\ln A = 24,743$ . D'où une valeur de l'énergie d'activation de  $E_{a1} = 26$  kcal/mol et  $A = 55,69 \cdot 10^{+9}$ . Cette droite est obtenue avec un excellent coefficient de corrélation  $R^2 = 1$ .

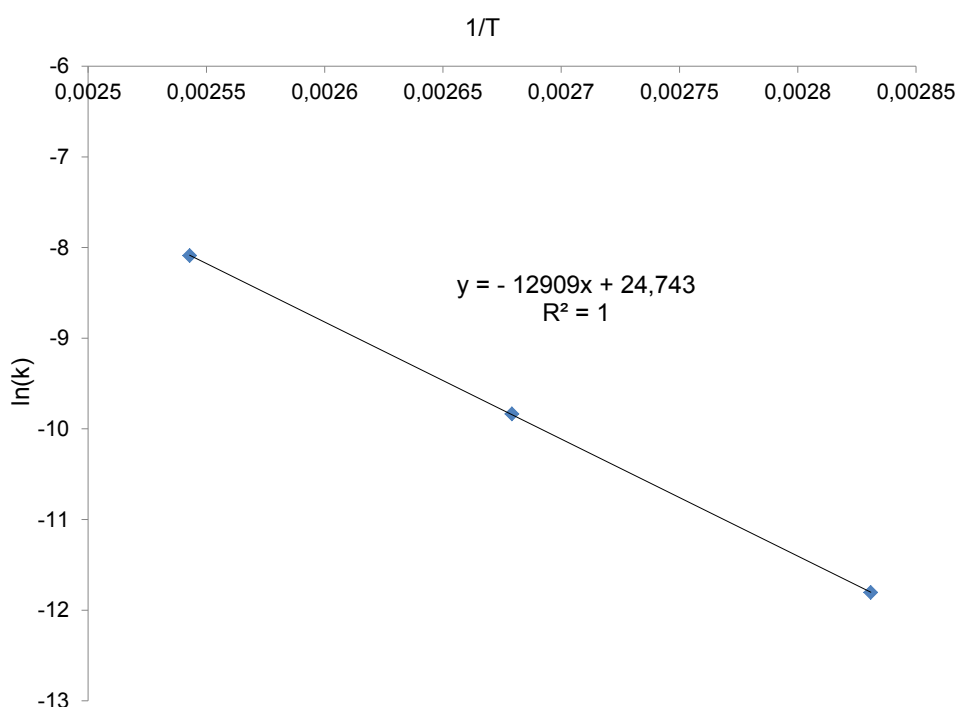
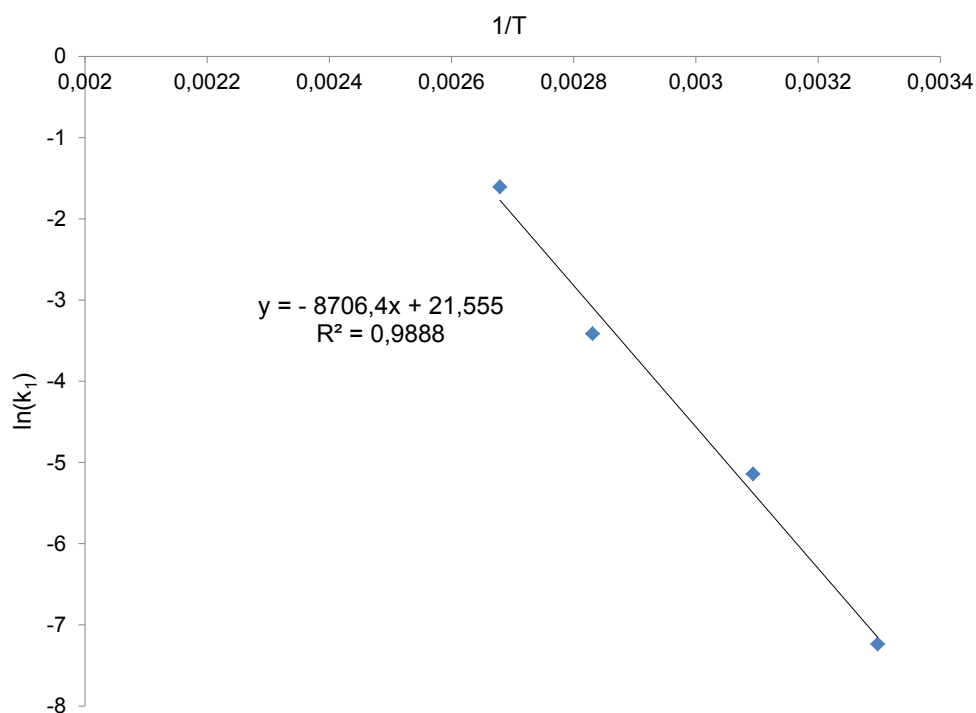


Figure II-65 : Variation du Logarithme de la constante de vitesse de la réaction directe de formation du monoglycéride en fonction de l'inverse de la température. [ADBS] = 0 équiv. molaire.

### En présence de catalyseur ADBS:

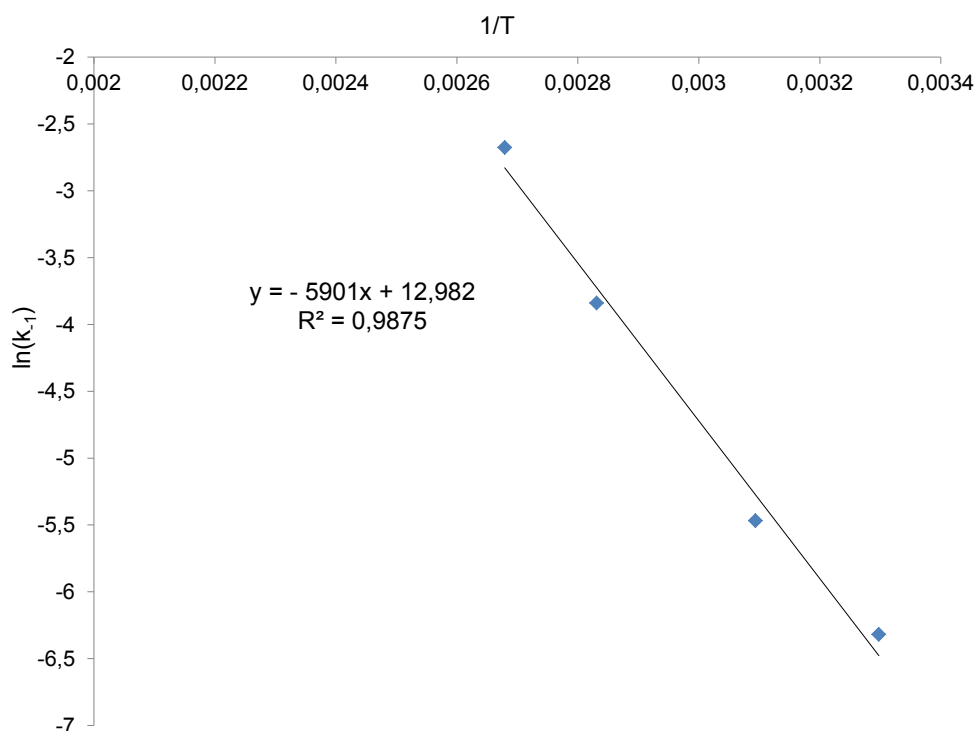
Seul le domaine linéaire de température est considéré, soit entre 30 et 100°C. L'ajout du catalyseur permet de suivre la formation du MUG et du DUG. La formation du TUG est négligée. Nous avons tracé pour 0,08 équiv. molaire les droites  $\ln k$  en fonction de  $1/T$ . Les Figures II-61 et II-62 montrent de droites obtenues des  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  des sens direct et inverse.

Pour le sens direct (Figure II-66), nous avons  $-E_a/R = -8706,4$  et  $\ln A = 21,555$ , nous pouvons alors déduire l'énergie d'activation qui est de  $E_a = 17$  kcal/mol. Cette énergie est du même ordre de grandeur que celui que nous avons obtenue en modélisation. L'énergie d'activation de la formation du MUG avec 0,08 équiv. molaire est très inférieure à celle obtenue sans catalyseur. Cette différence est due au rôle du catalyseur ADBS. En effet, le catalyseur a pour effet de diminuer l'énergie nécessaire à la barrière d'activation des réactifs. Le facteur de choc est de  $A = 2,30 \cdot 10^{+9}$ , il est aussi diminué. Un très bon coefficient de corrélation  $R^2 > 0,98$  est obtenu.



**Figure II-66 : Variation du Logarithme des constantes de vitesse des réaction directe de formation du monoglycéride. [ADBS] = 0,08 équiv. molaire.**

Dans le sens inverse (Figure II-67), nous avons  $-E_a/R = -5901$  et  $\ln A = 12,982$ . Ainsi, nous pouvons déduire l'énergie d'activation qui est de  $E_a = 12$  kcal/mol. Cette énergie est identique à celle que nous avons trouvée dans l'approche théorique. Cela montre bien que la réaction est bien réversible. Nous voyons qu'il faut plus d'énergie pour fabriquer le MUG et très peu pour faire la réaction inverse. Le facteur de choc est de  $A = 4,35 \cdot 10^{+5}$  du sens inverse est très inférieur à celui du sens direct.



**Figure II-67 : Variation du Logarithme des constantes de vitesse de réaction inverse de formation du monoglycérade. [ADBS] = 0,08 équiv. molaire.**

Nous avons déterminé les énergies d'activation de formation du DUG dans le sens direct et inverse. La Figure II-68 donne la variation du Logarithme de la constante de vitesse en fonction de  $1/T$ . Cette fonction est une droite de coefficient directeur  $-E_a/R = -8305,7$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln A = 20,128$ . L'énergie d'activation dans le sens direct est de  $E_a = 16$  kcal/mol et le facteur de choc qui lui associé est de  $A = 55,14 \cdot 10^{+7}$ . Dans le sens inverse de la réaction (Figure II-69), nous obtenons aussi une droite de pente  $-E_a/R = -5212,3$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln A = 11,392$ . D'où l'énergie d'activation de  $E_a = 10$  kcal/mol et le facteur de choc  $A = 88,61 \cdot 10^{+3}$ .

Le plus faible coefficient de régression pour la deuxième réaction inverse s'explique par le dernier point à  $30^\circ\text{C}$  (voir Figure II-69). A cette température, la formation du diester de glycérol n'a pas atteint l'équilibre et la constante de vitesse est calculée avec un écart-type important (50%). Cela peut expliquer le non alignement de ce point avec les autres points qui constituent la droite.

Il apparait aussi d'après ces résultats que les énergies d'activation correspondant à la formation du diesters de glycérol sont équivalentes à celles correspondant à la formation du monoester de glycérol. De même, les énergies d'activation dans le sens inverse sont légèrement plus faibles que dans le sens direct et sont très proches de la valeur théorique indiquant que l'état intermédiaire  $E^5$  est proche de l'état de transition entre l'état final et l'état  $E^4$ . Dans le sens direct, il est alors possible que l'état de transition entre  $E^{a2}$  et  $E^2$  soit à une énergie légèrement supérieure à  $E^1$ , notamment du fait de gênes stériques lors du rapprochement entre le glycérol et l'acide undécylénique. Il faut aussi s'interroger de la significativité des différences observées étant donné les erreurs expérimentales sur les concentrations mesurées au cours du temps.

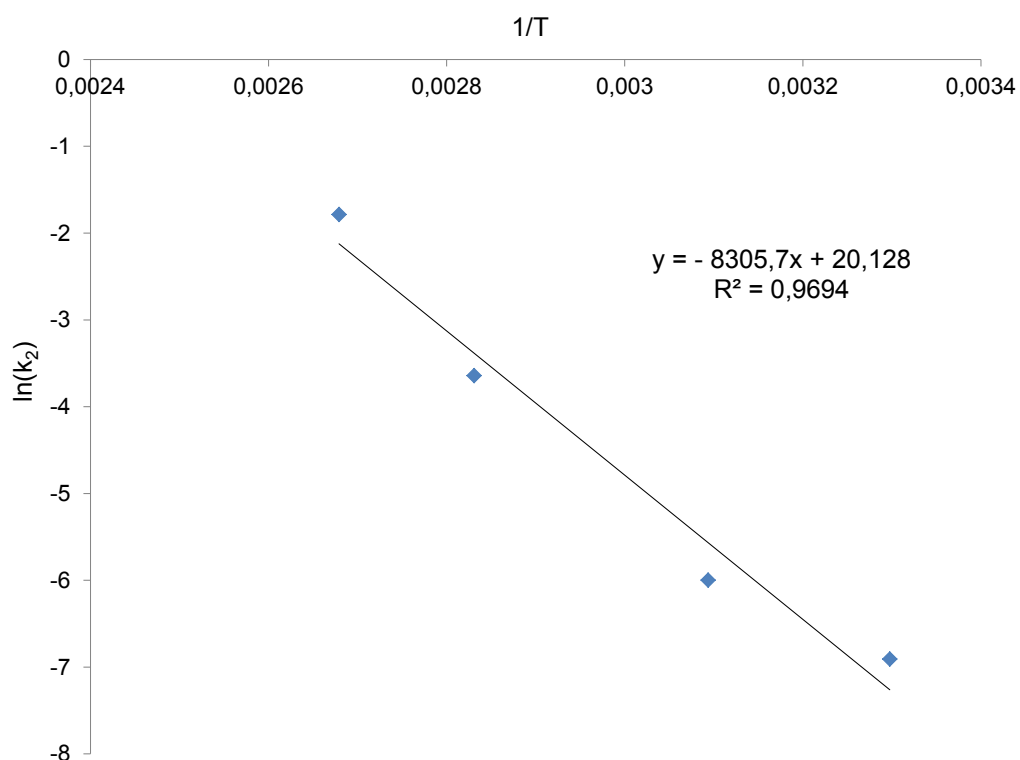


Figure II-68 : Variation du Logarithme des constantes de vitesse de réactions directe de formation du diglycéride. [ADBS] = 0,08 équiv. molaire.

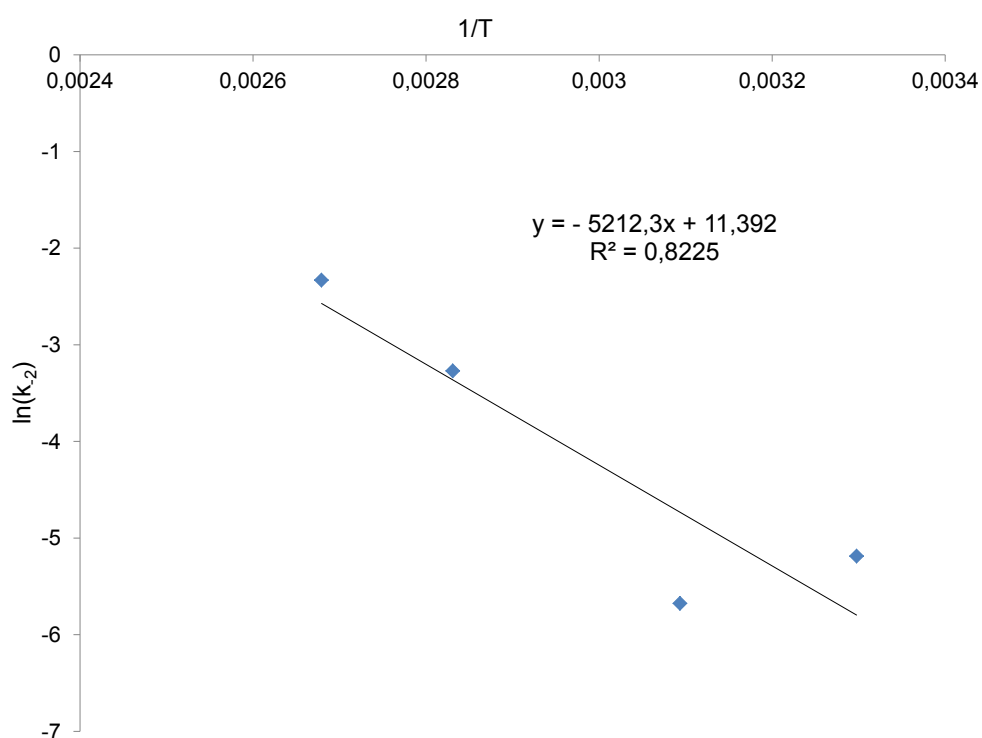
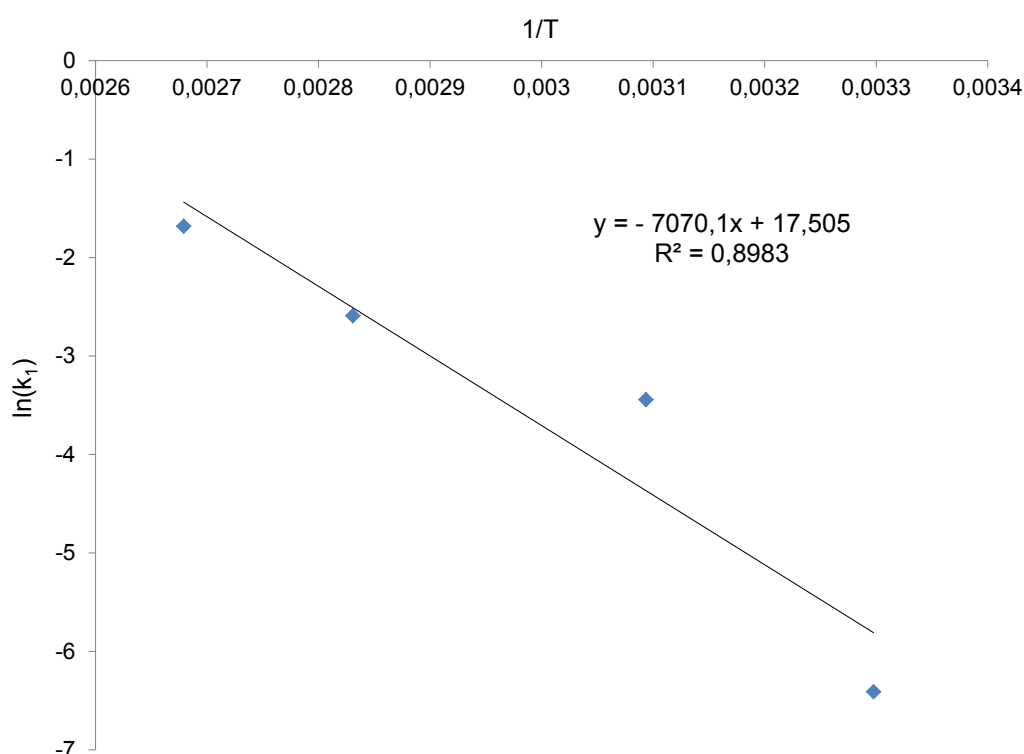


Figure II-69 : Variation du Logarithme des constantes de vitesse des réactions inverses de formation du diglycéride. [ADBS] = 0,08 équiv. molaire.

Avec 0,125 équiv. molaire de catalyseur, le temps de réaction est encore réduit. De ce fait, peu de prélèvements ont pu être effectués avant l'équilibre, ce qui rend plus difficile la régression des courbes expérimentales, notamment pour la deuxième réaction et les réactions inverses pour lesquelles les

constantes de vitesse sont calculées avec un important écart-type. Seules les constantes de vitesse de la première réaction directe permettent d'obtenir une énergie d'activation. La Figure II-70 présente la droite de variation du  $\ln k$  en fonction de  $1/T$ . De cette droite nous obtenons la pente  $-E_a/R = -7070,1$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln A = 17,505$ . D'où l'énergie d'activation de  $E_{a1} = 14$  kcal/mol et le facteur de choc est  $A = 40,02 \cdot 10^6$ .

Cette valeur de l'énergie d'activation est inférieure à celle obtenue pour 0,08 équiv. molaire du catalyseur ADBS. Ce qui est cohérent avec un temps de réaction plus court à atteindre de l'équilibre thermodynamique.



**Figure II-70 : Variation du Logarithme de la constante de vitesse de la réaction directe de formation du monoglycéride en fonction de l'inverse de la température. [ADBS] = 0,125 équiv. molaire.**

D'une façon générale, nous constatons que l'énergie d'activation diminue lorsque la concentration en catalyseur ADBS augmente. Sans catalyseur, l'énergie d'activation de la réaction de formation du MUG est de 26 kcal/mol. L'ajout des concentrations 0,08 équiv. molaire et 0,125 équiv. molaire permettent de diminuer cette énergie respectivement de 17 kcal/mol et de 14 kcal/mol. Ce constat est aussi valable pour l'énergie d'activation du DUG.

Les énergies d'activation de  $k_1$  et  $k_2$  sont respectivement 17 kcal/mol et 16 kcal/mol sont très proches, idem pour  $k_{-1}$  et  $k_{-2}$  respectivement 12 kcal/mol et 10 kcal/mol. Cela indique que les deux réactions réversibles de formation du MUG et du DUG sont consécutives puis deviennent des réactions s'effectuant par un processus parallèle. Elles ont un mécanisme similaire. Le Tableau II-13 donne les valeurs des énergies d'activation des sens direct et inverse de formation du MUG et du DUG. Les valeurs d'énergies d'activation obtenues ici sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature pour des catalyseurs homogènes [65]. Pour certain catalyseur sélectif hétérogène tel que les zéolites qui ne favorisent

que la monoestérification du glycérol par l'acide oléate pour donner du monooléate de glycérol. La diestérification du glycérol a une énergie d'activation de 31 kcal/mol deux à trois fois plus grande [74]. Nous obtenons des énergies d'activation identiques à celles obtenues avec un « super acide » le sulfate de fer oxydé, à des très hautes températures 180°C – 240°C [69].

	$k_1$	$k_{-1}$	$k_2$	$k_{-2}$
$E_a$ (0 équiv. molaire) kcal/mol	26	-	0	0
$E_a$ (0,08 équiv. molaire) kcal/mol	17	12	16	10
$E_a$ (0,125 équiv. molaire) kcal/mol	14	-	-	-

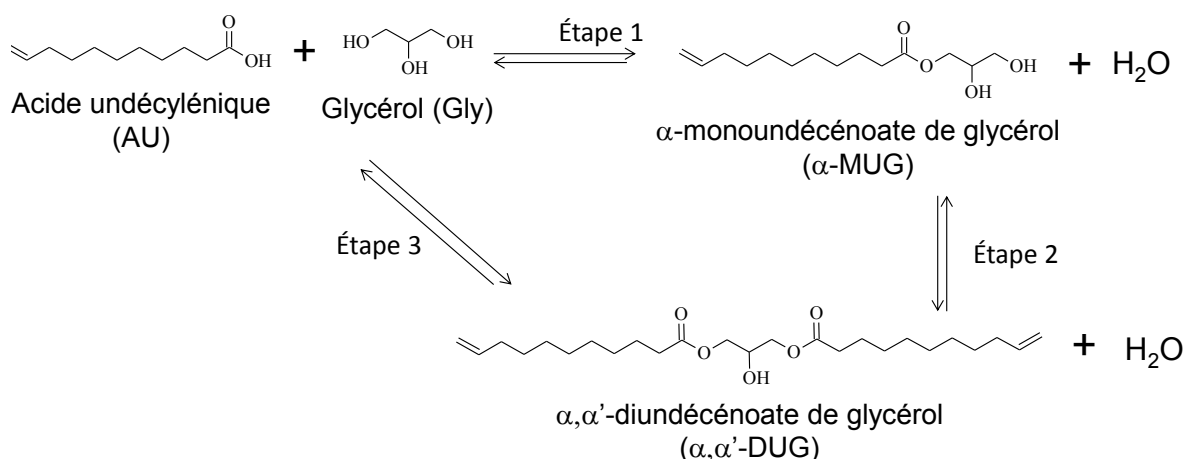
**Tableau II-13 : Energies d'activation des différentes constantes de vitesse.**

Comme dans l'étude facteur par facteur et l'étude par modélisation du procédé réversible de la réaction d'estérification, nous avons clairement identifié comme paramètre influençant la réaction d'estérification directe : la concentration en catalyseur ADBS et la température. Ces deux paramètres seront introduits dans un plan d'expérience pour déterminer la concentration et température optimum de production du MUG avec un excellent rendement et une très bonne sélectivité.

#### **II.2.2.4. Proposition de mécanisme de formation de MUG et du DUG par réaction d'estérification directe**

La formation du mono- et du diesters de glycérol peut être obtenue par deux mécanismes distincts d'une part, par deux réactions en parallèles. En effet, *Sánchez et al.*, (1997) [74] ont proposé un mécanisme de formation du mono- et du dioléate de glycérol caractérisée par deux réactions en parallèles.

Les résultats expérimentaux montrent que la synthèse du MUG et du DUG pourraient se faire par des réactions successives et réactions simultanées ou parallèle. C'est-à-dire que la réaction d'estérification directe entre l'AU et le glycérol donne d'abord le MUG et de l'eau. Puis ce MUG va réagir avec l'AU pour donner le DUG comme schématisé sur la Figure II-71 (étape 1 et 2). C'est la voie de synthèse du DUG en deux étapes. Ce cas de figure est rencontré dans le système gel dans lequel le système fondu agrège les co-réactifs et les co-produits grâce au catalyseur amphiphile le DBSA de 30°C à 80°C. le MUG le produit majoritaire par rapport au DUG dans ce ratio MUG/DUG  $\approx$  60 – 65%.



**Figure II-71 : Schéma de formation des différents undécénoates de glycérol lors de la réaction d'estérification directe.**

Le deuxième cas de figure est rencontré à la température de 100 – 120°C en l'absence ou en présence de tamis moléculaire. L'eau co-générée est à l'état de vapeur. Ce système provoque plutôt une déshydratation et l'ADBS agit comme un catalyseur acide spécifique. Les hydroxyles en  $\alpha$  et en  $\alpha'$  du glycérol sont simultanément activés pour produire du DUG au détriment du MUG selon le processus parallèle one-pot versus processus consécutif en deux étapes où nous avons l'acide undécylénique (AU) qui réagit avec le glycérol pour donner le MUG puis ce MUG réagit avec l'AU pour donner le DUG (Figure II-71, étape 3). Expérimentalement, nous constatons un phénomène dans le milieu réactionnel à 100°C et 120°C où l'AU est transformé en DUG. Ce phénomène est le transfert d'un groupe d'acyle du DUG vers le MUG. En effet, la température et l'eau *in-situ* sont deux facteurs cruciaux qui contribuent au transfert du groupe acyle entre les positions  $\alpha$  du  $\alpha$ -MUG et  $\beta$  du  $\beta$ -MUG et entre les positions  $\alpha, \alpha'$  du  $\alpha, \alpha'$ -DUG et  $\alpha, \beta$  du  $\alpha, \beta$ -DUG [43], [45], [79], [80]. Dans le cas de notre étude, la température et l'eau formée *in-situ* favorisent le transfert d'acyle se fait entre le MUG et DUG jusqu'à atteindre un équilibre favorable aux esters partiels de glycérol d'acide undécylénique.

### **II.2.3. Méthodologie de recherche expérimentale pour l'étude de la réaction d'estérification directe du glycérol et de l'acide undécylénique**

Dans les études précédentes, nous avons étudié et montré que le rapport molaire de réactifs glycérol/acide undécylénique 2/1 donne un excellent rendement une très bonne sélectivité en esters partiels de glycérol. Ces esters partiels sont le monoundécénoate de glycérol et le diundécénoate de glycérol. Dans cette partie nous allons focaliser notre étude sur la détermination des conditions optimums d'obtention avec un rendement quantitatif en monoundécénoate de glycérol par la méthodologie de la recherche expérimentale (MRE).

### **II.2.3.1. Méthodologie de recherche expérimentale**

#### **II.2.3.1.1. Définition**

La méthodologie de recherche expérimentale (MRE) est une méthode basée sur un ensemble de techniques de calculs statistiques et mathématiques utilisés pour développer, améliorer, et optimiser des processus dans lesquels une réponse est influencée par plusieurs variables et l'objectif est d'optimiser cette réponse. Elle a une application importante dans la conception, le développement et la formulation de nouveaux produits, ainsi que dans l'amélioration de la conception des produits existants. De ce fait, elle définit l'effet des variables indépendantes, seuls ou en combinaison, sur les processus. En plus d'analyser les effets des variables indépendantes, cette méthodologie expérimentale génère un modèle mathématique qui décrit les processus chimiques ou biochimiques [81], [82].

De ce fait, la méthodologie de recherche expérimentale (MRE) ou la méthode d'optimisation par la surface d'isoréponse est une méthode qui permet d'améliorer les performances des variables réactionnelles en synthèse organique telles que la température, la concentration en catalyseur, le rapport molaire des réactifs etc... afin d'augmenter le rendement de la réaction sans augmenter le coût [83].

#### **II.2.3.1.2. Etude de la méthodologie de recherche expérimentale sur la réaction d'estérification directe du glycérol et de l'acide undécylénique**

L'optimisation de la synthèse du MUG par réaction d'estérification directe entre le glycérol et l'acide undécylénique catalysée par l'ADBS en réacteur batch a été étudiée par modélisation de la réaction d'estérification. Puis les données expérimentales obtenues ont été introduites dans un plan d'expérience afin de déterminer les conditions optimums d'obtention du MUG (rendement et sélectivité). Les variables choisies pour ce travail sont la concentration en catalyseur ADBS et la température. Plusieurs travaux dans la littérature montrent que, dans la réaction d'estérification entre le glycérol et l'acide gras, la vitesse de réaction, le rendement et la sélectivité sont fonction de la température et de la concentration en catalyseur [70], [84]. De plus, ces variables ont une grande influence sur le rendement et la sélectivité comme nous l'avons vu aux paragraphes II.2.1.1 et II.1.6.3. Aussi, la température et la concentration en catalyseur représentent un coût important dans la production du MUG. Ainsi, nous allons déterminer la température et la quantité catalytique d'ADBS qu'il faut pour produire le MUG avec un bon rendement. Les réponses de notre étude seront le rendement et la sélectivité en MUG.

Dans la partie II.2 de ce chapitre, il a été montré que le MUG peut être obtenu par réaction d'estérification directe avec un rendement compris entre 30% et 60% selon la température et la concentration en catalyseur ADBS. Les autres constituants du mélange réactionnel sont le DUG (4 – 20%) et le TUG (0 – 3%). Pour développer un procédé simple et peu coûteux de synthèse d'esters partiels de glycérol et d'acide undécylénique à forte teneur en MUG, il est nécessaire d'optimiser la réaction d'estérification directe entre le glycérol et l'acide undécylénique catalysée par l'ADBS en réacteur batch. La réalisation d'un plan d'expériences est une méthode de choix qui a fait ses preuves dans l'optimisation de ce type de réactions [84], [85].



L'étude de la réaction d'estérification directe par plan d'expérience permet d'obtenir une courbe d'isoréponse. Elle donne plus d'informations par expérience que les approches non planifiées et elle nous permet de voir les interactions entre les variables expérimentales dans le domaine étudié. Elle permet aussi d'apprécier les valeurs de la température et de la concentration en catalyseur ADBS optimum pour avoir le meilleur rendement et la meilleure sélectivité en monoester de glycérol. De ce fait, l'approche par plan d'expérience donne une meilleure connaissance des conditions réactionnelles et donc de réduire le temps de recherche et les coûts [86].

### II.2.3.2. Domaine d'étude expérimental de production du MUG

Le Tableau II-14 regroupe les différents niveaux de ces deux paramètres réactionnels. Ainsi, pour la température, le domaine de notre étude est de 50°C à 120°C et pour le catalyseur ADBS, il est de 0 équiv. molaire à 0,125 équiv. molaire. Afin de ne pas multiplier les expériences, les données expérimentales nécessaires à la construction de ce plan d'expériences proviennent de l'étude menée dans la partie II.2.2. Ces expériences et résultats seront introduits dans un plan d'expériences de type Doehlert [87]. Cependant, nous n'avons pas d'expérience exactement au centre mais plutôt une valeur proche du centre pour la concentration en catalyseur et deux valeurs encadrant le centre pour le paramètre température (50°C et 100°C).

	maximum	Pas max.	Centre	Pas min.	minimum
	(+1)		(0)		(-1)
Température (°C)	120	100	85	80	50
Conc. de catalyseur (équiv. molaire)	0,125	0,08	0,0625	0,08	0

Tableau II-14 : Domaine des variables d'étude de la réaction d'estérification.

A partir des valeurs maximales et minimales du Tableau II-14 des deux facteurs du domaine, nous avons calculé le centre et le pas du domaine. Le centre (*ce*) est le centre du domaine d'étude et il est calculé par l'équation II-45.

$$ce = \frac{\text{mini} + \text{max}}{2} \quad \text{équation II-45}$$

Avec *ce* le centre du domaine d'étude dont le maximum (*max*) et le minimum (*mini*) sont respectivement 0,125 et 0 équiv. molaire pour la teneur relative en catalyseur et 120°C et 30°C pour la température.

Le pas de ce domaine est donné par la relation de l'équation II-46.

$$p = \text{max} - ce \quad \text{équation II-46}$$

Avec *p* le pas du domaine d'étude.

### II.2.3.3. Modèle du plan d'expérience

Nous avons choisi le plan Doehlert à deux variables. Ce plan est bien adapté à une étude séquentielle avec deux types de facteurs comme le rendement et la sélectivité.

Ainsi, le Tableau II-15 montre les réponses de rendement et de sélectivité en MUG obtenus en faisant varier la température et la concentration en catalyseur ADBS. La première colonne donne le nombre d'expériences réalisées dont deux répétitions (12 bis et 14 bis) qui permettront de calculer l'erreur expérimentale. La deuxième correspond aux deux facteurs et la dernière colonne contient les réponses qui sont le rendement et la sélectivité en MUG.

Facteurs			Réponses	
Exp. n°	Température. (°C)	Conc. Catalyseur (équ. mol.)	R <sub>MUG</sub>	S <sub>MUG</sub>
1	50	0	0	0
2	80		0,261	100
3	100		1,336	100
4	120		7,906	92,223
5	30	0,08	31,733	87,926
6	50		57,345	89,146
7	80		57,129	84,835
8	100		60,919	79,442
9	120	0,125	48,551	72,176
10	30		37,598	85,153
11	50		59,326	86,121
12	80		51,652	79,634
13	100	0,125	49,389	70,004
14	120		54,927	79,144
12 bis	80	0,125	58,3	80,74
14 bis	120	0,125	55,91	86,07

Tableau II-15 : Rendement (R<sub>MUG</sub>) et sélectivité (S<sub>MUG</sub>) en MUG obtenus en fonction de la température et de la concentration en catalyseur après 60 min de réaction d'estérification directe.

A partir des résultats expérimentaux, nous avons déterminé la matrice X des variables centrées réduites par l'équation II-47.

$$x = \frac{A - ce}{p}$$

équation II-47

Avec  $A$  la variable d'origine correspondant aux maximums de chaque facteur du domaine d'étude.

Le Tableau II-16 regroupe les valeurs expérimentales de la matrice  $X$  expérimentale.

	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_{12}$	$x_{11}$	$x_{22}$
1	1	- 1	- 0,556	0,556	1	0,309
2	1	- 1	0,111	- 0,111	1	0,012
3	1	-1	0,556	- 0,556	1	0,309
4	1	- 1	1	- 1	1	1
5	1	0,28	- 1	- 0,28	0,078	1
6	1	0,28	- 0,556	- 0,156	0,078	0,309
7	1	0,28	0,111	0,031	0,078	0,0129
8	1	0,28	0,556	0,156	0,078	0,309
9	1	0,28	1	0,28	0,078	1
10	1	1	- 1	- 1	1	1
11	1	1	- 0,556	- 0,556	1	0,309
12	1	1	0,111	0,111	1	0,012
13	1	1	0,556	0,556	1	0,309
14	1	1	1	1	1	1
12 bis	1	1	1	1	1	1
14 bis	1	1	0,111	0,111	1	0,012

**Tableau II-16 : Matrice  $X$  expérimentale.**

### II.2.3.3.1. Etablissement du modèle du plan d'expérience

Nous allons supposer que le modèle suit une fonction du second degré. L'équation II-48 donne l'équation du second degré.

$$y = \hat{a}_0 + \hat{a}_1 x_C + \hat{a}_2 x_T + \hat{a}_{12} x_T x_C + \hat{a}_{11} x_C^2 + \hat{a}_{22} x_T^2 \quad \text{équation II-48}$$

Avec  $y$  la réponse correspondant au rendement et à la sélectivité et  $\hat{a}$ , un nombre décimal relatif.

Le calcul des coefficients de l'équation du second degré est basé sur la formule de l'équation II-49. Cette équation résulte du produit de la matrice de dispersion et de la transposée de la matrice.

$$\hat{a} = (X^t X)^{-1} X^t y \quad \text{équation II-49}$$

Avec  $X$ , la matrice expérimentale,  $X^t$ , la transposée de  $X$  et  $(X^t X)^{-1}$ , la matrice de dispersion.

Le Tableau II-17 donne les valeurs des coefficients de l'équation du second degré obtenues en résolvant l'équation II-49. Avec  $\hat{a}_0$  le coefficient à l'origine lorsque les deux variables sont nulles.

	$R_{MUG}$	Ecart type	$S_{MUG}$	Ecart type
$\hat{a}_0$	50,55	3,9	82,86	11,705
$\hat{a}_1$	26,35	2,272	11,96	6,818
$\hat{a}_2$	7,4	2,850	18,46	8,552
$\hat{a}_{12}$	- 1,57	3,416	- 29,71	10,250
$\hat{a}_{11}$	- 20,16	3,927	- 8,87	11,784
$\hat{a}_{22}$	- 10,20	4,219	- 5,76	12,659

Tableau II-17 : Coefficients de l'équation du second degré du modèle de Doelhart.

Les termes du premier degré (avec  $\hat{a}_1 > \hat{a}_2$ ) montrent que le catalyseur ADBS a une influence plus importante sur le rendement de la réaction d'estérification directe que la température. Alors que dans le cas de la sélectivité, les termes rectangles (avec  $\hat{a}_1 < \hat{a}_2$ ) montrent que la température a une grande influence sur cette dernière.

Les termes carrés des coefficients  $\hat{a}_{11}$  et  $\hat{a}_{22}$  étant négatifs, la représentation dans l'espace des équations du second degré des réponses  $R_{MUG}$  et  $S_{MUG}$  donne des paraboloïdes et nous avons des valeurs maximums absolues de chaque facteur pour obtenir un rendement et une sélectivité en MUG optimum. Dans le cas du rendement ( $R_{MUG}$ ), les coefficients des termes carrés ( $- 20,16 \pm 3,927$  et  $- 10,20 \pm 4,219$ ) montrent que la concentration en catalyseur a une grande influence et la température a une influence moindre sur le rendement. Sur, la sélectivité, ces paramètres ont peu d'influence car les incertitudes calculées de ces coefficients sont très grandes pour les termes carrés et les premiers termes. Ces termes sont nuls. Seul le terme  $\hat{a}_0$  ( $- 82,86 \pm 11,705$ ) plus ou moins l'incertitude est différent de zéro. Donc, la sélectivité est constante quelle que soit la température et la concentration en catalyseur acide dodécylbenzène sulfonique.

Si le modèle est validé, les deux équations du second degré qui décrivent chacune des réponses  $y = R_{MUG}$  pour le rendement et  $y = S_{MUG}$  pour la sélectivité peuvent s'écrire :

$$R_{MUG} = 50,55 + 26,35 x_C + 7,4 x_T - 1,57 x_T x_C - 20,16 x_C^2 - 10,20 x_T^2$$

$$S_{MUG} = 82,86 + 11,96 x_C + 18,46 x_T - 29,71 x_T x_C - 8,87 x_C^2 - 5,76 x_T^2$$

### II.2.3.3.2. Evaluation du modèle expérimental du plan d'expérience

Pour évaluer la qualité du modèle expérimental postulé, nous allons utiliser deux méthodes : l'analyse des variances et la méthode du F de Fisher. Ce sont des outils mathématiques qui permettent d'évaluer l'importance du manque d'ajustement. Pour cela, il faut comparer le carré moyen des écarts d'ajustement au carré moyen de l'erreur expérimentale. La théorie de cette comparaison a été développée dans la littérature par Calcutt et Boddy, (1983) [88].

#### **Analyse des variances :**

Elle permet de comparer trois grandeurs qui sont : l'erreur expérimentale (*vare*), l'erreur d'ajustement (*vara*) et l'erreur globale ou erreur résidus (*varr*). Cette comparaison permet de savoir si l'erreur d'ajustement est supérieure ou égale à l'erreur expérimentale et de mieux apprécier la qualité du modèle. Le modèle sera meilleur si l'erreur d'ajustement (*vara*) est inférieure à l'erreur expérimentale (*vare*).

A partir des formules de degré de liberté et de variance exposées dans le livre de Goupy, (1999) [89], nous avons déterminé le degré de liberté d'ajustement (*ddla*), le degré de liberté expérimentale (*ddle*) et le degré de liberté de résidus (*ddlr*). Puis, nous avons calculé les variances d'ajustement, d'expérience et de résidus. Le Tableau II-18 donne les résultats obtenus pour chaque réponse.

Degré de liberté	Variances $R_{MUG}$	Variances $S_{MUG}$
<i>ddla</i> = 8	<i>vara</i> = 51,87	<i>vara</i> = 489,35
<i>ddle</i> = 2	<i>vare</i> = 218,76	<i>vare</i> = 1969,7
<i>ddlr</i> = 10	<i>varr</i> = 43,75	<i>varr</i> = 393,94

**Tableau II-18 : Degré de liberté et variances du rendement ( $R_{MUG}$ ) et de la sélectivité ( $S_{MUG}$ ).**

Nous remarquons ainsi que les deux réponses ont une erreur expérimentale très grande. Cette erreur est peut-être due au problème expérimental de prélèvement du milieu réactionnel. Cependant, ces résultats sont acceptables car l'erreur d'ajustement est inférieure à l'erreur expérimentale. De plus, l'erreur d'ajustement et l'erreur expérimentale sont du même ordre de grandeur.

#### **Tests statistiques :**

Le test de Fisher (*F*) est la probabilité que la variance d'ajustement soit négligeable devant la variance expérimentale. Ce test utilise les résultats de l'analyse des variances. Pour que le modèle du plan d'expérience soit validé, il faut que le test de Fisher soit le plus faible possible. Cela correspondra à une forte probabilité que le modèle soit bien ajusté au modèle expérimental.

Le Tableau II-19 montre les valeurs du test Fisher calculées à partir du rapport des variances ( $F$ ) et  $F_{Fisher}$  calculé à partir du degré de liberté. Nous constatons que le  $F$  est largement inférieur au  $F_{Fisher}$ . Cela signifie que l'erreur d'ajustement est nulle par rapport à l'erreur aléatoire. Donc le modèle est validé.

	$R_{MUG}$	$S_{MUG}$
$F$	0,237	0,248
$F_{Fisher}$	19,371	19,37

Tableau II-19 : Test de Fisher ( $F$ ) des deux réponses.

Le test de Student pris à 95 % d'intervalle de confiance montre que les coefficients obtenus pour le rendement sont acceptables et ceux obtenus pour la sélectivité ne sont pas significatifs. Le modèle de plan d'expérience étant validé, il est possible de tracer les courbes d'isoreponses du rendement et de la sélectivité en MUG.

La Figure II-72 présente les courbes d'isoreponse de variation du rendement en MUG en fonction de la concentration en catalyseur (ADBS) et de la température. Nous voyons ici que le rendement dépend énormément de la température et de la concentration en ADBS. Pour obtenir le MUG en 60 minutes de réaction avec un bon rendement, il faut 0,103 équiv. molaire en catalyseur ADBS et chauffé le milieu réactionnel à 89,09°C. Le Tableau II-20 donne les conditions optimales pour obtenir le MUG avec un meilleur rendement.

Rendement en MUG ( $R_{MUG}$ )		
	Valeur réduites	Valeur réels
$X_1$ (équiv. molaire)	0,641	0,103
$X_2$ (°C)	0,313	89,09

Tableau II-20 : Condition optimum pour obtenir le meilleur rendement en MUG.  $X_1$  est la concentration en catalyseur (ADBS) et  $X_2$ , la température.

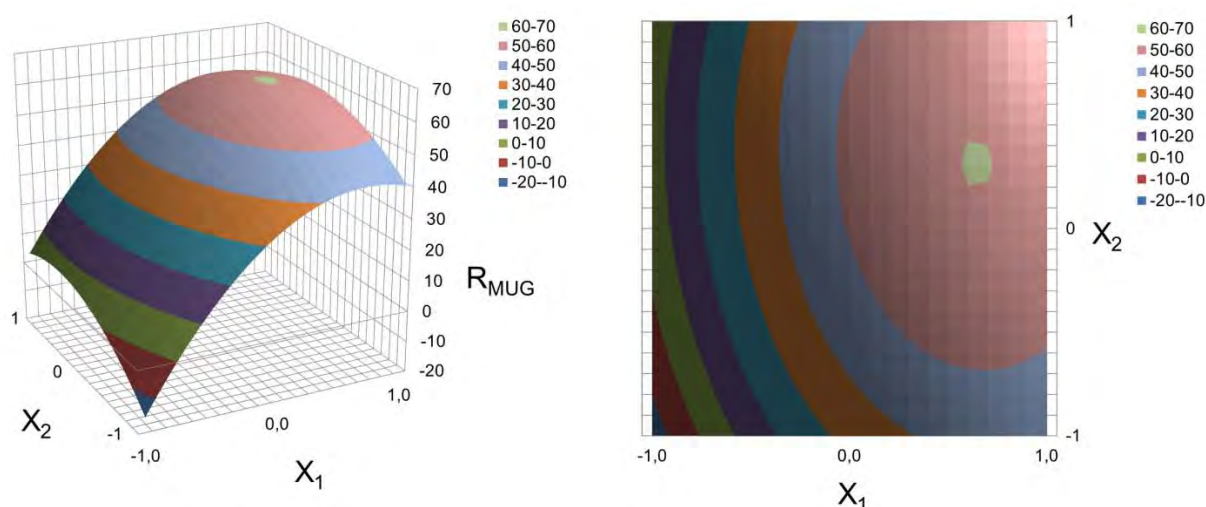


Figure II-72 : Courbe d'isoreponse du rendement ( $R_{MUG}$ ) en MUG.  $X_1$  est la concentration en catalyseur (ADBS) et  $X_2$ , la température.

La Figure II-73 montre la courbe d'isoréponse de la sélectivité en fonction des variations de la concentration en catalyseur et de la température. La courbe n'a pas la forme d'une parabole classique et nous ne distinguons pas de maximum. Ce résultat est correct car la sélectivité ne dépend ni de la température, ni de la concentration en catalyseur ADBS. Elle est constante sur une large gamme de conditions issues du plan d'expérience.

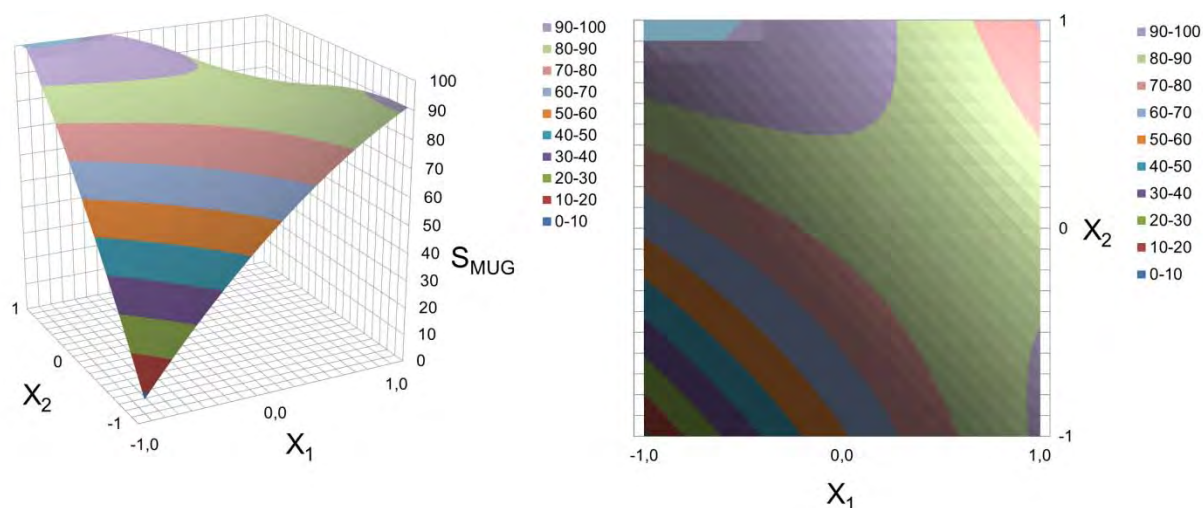


Figure II-73 : Courbe d'isoréponse de sélectivité ( $S_{MUG}$ ) en MUG.  $X_1$  est la concentration en catalyseur (ADBS) et  $X_2$ , la température.

Les conditions obtenues par le plan d'expérience pour le MUG avec un bon rendement (Tableau II-20) ont été testées. Il faut noter qu'il est difficile expérimentalement d'avoir une précision de la température de l'ordre de  $89,09^{\circ}\text{C}$ . De ce fait, nous allons arrondir la valeur de la température à  $90^{\circ}\text{C} \pm 2$ . Nous avons obtenu un rendement de 60% et une sélectivité de 86%. Les résultats obtenus expérimentalement sont en accord avec les conditions prédites dans le modèle du plan d'expérience.

Nous avons comparé les conditions obtenues à partir du plan d'expérience aux conditions expérimentales (catalyseur = 0,08 équiv. molaire et température =  $80^{\circ}\text{C}$ ). Nous constatons que nous avons obtenu les mêmes résultats de rendement et de sélectivité. De ce fait, la production sélective du MUG avec un bon rendement en réaction d'estérification directe peut être réalisée avec les conditions décrites dans le Tableau II-21. Ces conditions permettent de rester dans les conditions réversibles de la réaction d'estérification directe favorables à la production des esters partiels de glycérol d'acide undécylénique.

Production de MUG	
	Valeurs réelles
Catalyseur ADBS (équiv. molaire)	0,08
Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	80,00

Tableau II-21 : Condition de production du MUG.

La méthodologie de recherche expérimentale nous a permis de montrer que dans nos conditions d'étude, la température et la concentration en ADBS n'ont pas d'influence sur la sélectivité. Seul le rendement dépend de ces deux variables. Il nous a aussi permis de nous rendre compte que le prélèvement pour le suivi du milieu réactionnel entraîne une erreur expérimentale importante mais ce dernier n'a pas

d'incidence sur notre plan d'expérience. Elle a permis aussi d'obtenir les conditions de production sélective du monoundécénoate de glycérol avec un rendement de plus de 60% en 60 minutes de réaction. Les conditions retenues pour obtenir le MUG sont : 0,08 équiv. molaire en catalyseur ADBS avec une température de 80°C en 60 minutes.

## II.2.4. Conclusion

Grâce à la formation des esters partiels de glycérol, de la présence de l'effet de l'ADBS, de la température et de l'eau formée in-situ, le transfert de matière dans le système biphasique glycérol/acide undécylénique a pu être résolu sans l'utilisation de solvant organique. Nous obtenons un système homogène et très stable : C'est un gel fondu.

L'étude de la réactivité site OH/site COOH a montré que le site COOH est mis en jeu à défaut par rapport à la fonction hydroxyle, la réaction d'estérification directe est totalement sélective en esters partiels de glycérol. De plus, nous avons montré aussi que le rapport site OH/site COOH a uniquement une influence sur l'ester partiel de glycérol majoritaire du mélange final. De ce fait, le rapport site OH/site COOH = 6/1 qui correspond à 6 fonctions hydroxyles et à une fonction acide carboxylique permet d'obtenir un mélange final exclusivement riche en monoundécénoate de glycérol avec un rendement de 55%. C'est ce rapport molaire site OH/site COOH = 6/1 qui a été utilisé pour modéliser et déterminer les conditions optimums de production du monoundécénoate de glycérol (MUG).

L'étude de modélisation du système réactionnel montre que la réaction d'estérification directe suit une loi cinétique d'ordre 2, le monoundécénoate de glycérol (MUG) est le produit thermodynamique. L'énergie d'activation de formation du MUG est de  $E_a = 26$  kcal/mol en absence de catalyseur ADBS et de  $E_a = 14$  kcal/mol en présence de ce catalyseur. Ce résultat montre que la réaction d'estérification se fait en l'absence de catalyseur ajouté et à basse température avec une énergie d'activation élevée. Par contre, en présence de l'ADBS, l'énergie d'activation est diminuée de moitié. Ce qui témoigne un effet catalytique élevé de l'ADBS. Quant au plan de Doehlert, il a permis de déterminer les conditions de production du MUG. En effet, il faut une concentration en ADBS de 0,08 équiv. mol. et une température de 80°C pour obtenir le MUG avec une sélectivité de 82% et un rendement de 60%.



## **II.3. Etude de la réaction d'estérification directe entre le diglycérol et l'acide undécylénique**

### **II.3.1. Analyse physico-chimique du système réactionnel d'estérification directe du diglycérol et de l'acide undécylénique**

#### **II.3.1.1. Effet de la température sur le système réactionnel**

Le système diglycérol/acide undécylénique/ADBS après agitation au vortex à 600 rpm à 25°C forme une dispersion d'une phase dans l'autre et des tailles de gouttelettes non homogènes comprises entre 10 µm et 300 µm à 25°C comme le montre la Figure II-74. Le fait de chauffer le système réactionnel permet de diminuer la viscosité du système et l'agitation au vortex à 600 rpm permet d'obtenir une émulsion constituée par des gouttelettes de tailles inférieures à 10 µm.

#### **II.3.1.2. Effet l'ADBS sur le système réactionnel**

La Figure II-74 montre l'analyse au microscope optique (zoom x 10) du système diglycérol/acide dodécylbenzène sulfonique/acide undécylénique à 25°C. L'ajout de l'ADBS au système diglycérol/acide undécylénique permet d'obtenir une émulsion stable après agitation au vortex dont les tailles de gouttelettes sont de 10 µm à 200 µm. Ainsi, nous voyons que l'acide dodécylbenzène sulfonique favorise la mise en contact des réactifs. Ainsi, à température ambiante (25°C), l'ADBS permet d'homogénéiser le système diglycérol/acide undécylénique comme dans le cas du système glycérol/acide undécylénique.



Système diglycérol/ADBS/acide undécylénique à 25°C

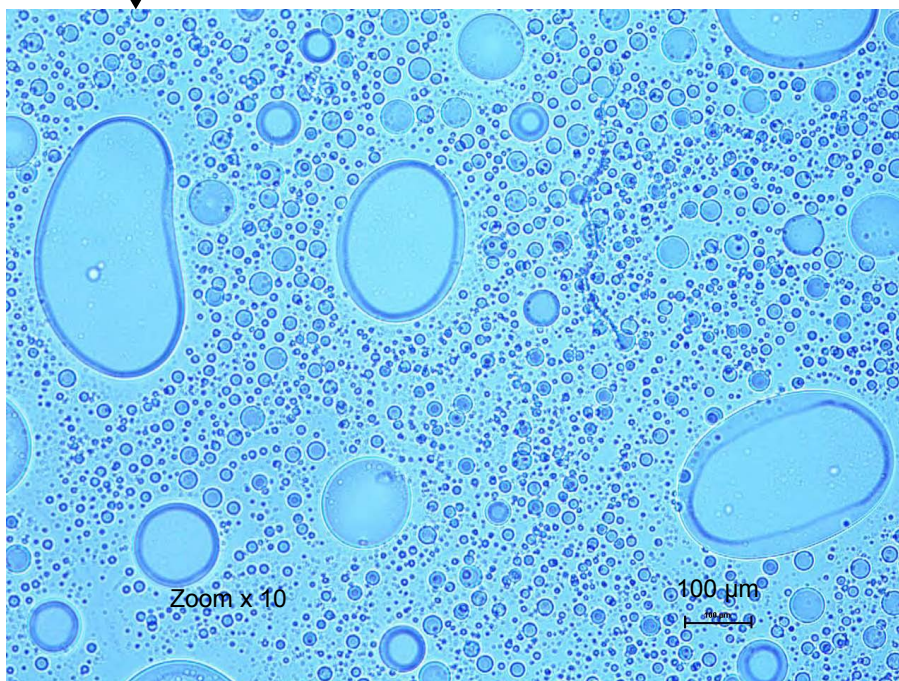


Figure II-74 : Analyse au microscope optique du système diglycérol/acide dodécylbenzène sulfonique/acide undécylénique après agitation au vortex (600 rpm) à 25°C.

### II.3.1.3. Effet la température et de l'ADBS sur le système réactionnel

L'addition de l'acide dodécylbenzène sulfonique au système diglycérol/acide undécylénique, chauffé à 103°C puis agité au vortex permet d'obtenir une émulsion plus stable constituée de gouttelettes plus fines que celles du même système obtenu à 25°C. Nous sommes en présence d'une émulsion avec des tailles de gouttelettes inférieures à 10 µm. La température permet ici de favoriser l'émulsion du système diglycérol/acide dodécylbenzène sulfonique/acide undécylénique. Le couplage de l'effet de l'ADBS et la température (80°C) permet d'obtenir une émulsion stable avec des tailles de gouttelettes inférieures à 1 µm.

### II.3.1.4. Effet de l'eau sur le système réactionnel

Nous avons étudié l'effet de l'eau sur le système diglycérol/acide undécylénique à 25°C. La Figure II-75 montre l'état physico-chimique du système diglycérol/acide undécylénique/eau après agitation au vortex. Nous obtenons une émulsion dont les tailles des particules sont inférieures à 400 µm. Cette émulsion n'est pas stable dans le temps. En quelques minutes et par l'effet de la densité, le système décante pour redonner un système biphasique.

Ici, l'eau joue un rôle très intéressant. En effet, il permet de favoriser la mise en contact du système biphasique par la formation d'une émulsion plus stable.



Système diglycérol/acide undécylénique/eau à 25°C

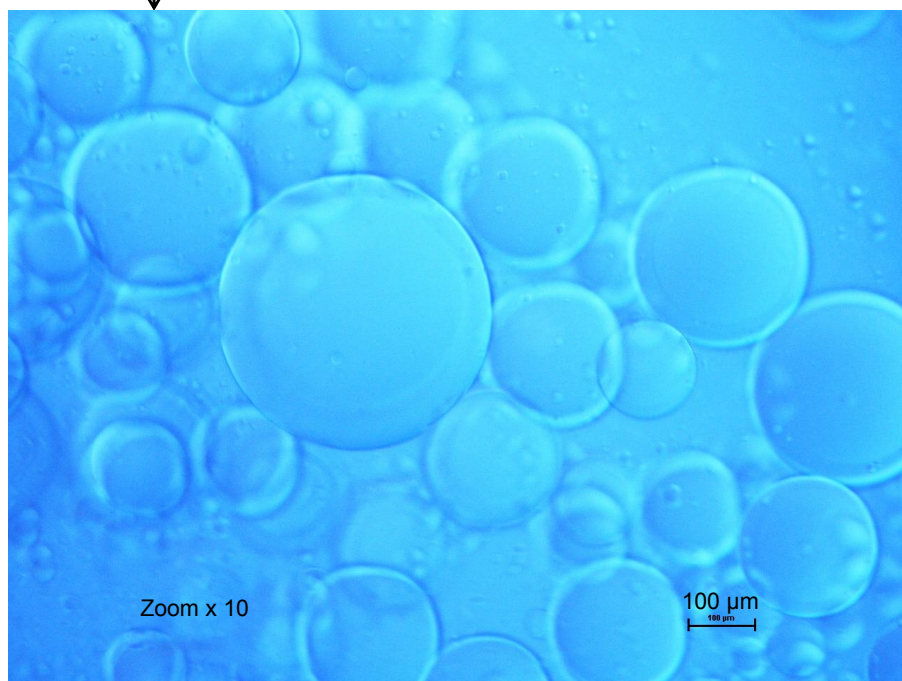


Figure II-75 : Analyse au microscope optique du système diglycérol/acide undécylénique/eau après agitation au vortex (600 rpm) à 25°C.

### II.3.1.5. Effet de l'eau sur le système diglycérol/ADBS/acide undécylénique

Dans le système diglycérol/ADBS/acide undécylénique, nous avons ajouté 2,54 équiv. molaire d'eau. Le système diglycérol/ADBS/acide undécylénique/eau après agitation au vortex donne une émulsion fine avec la majorité de gouttelettes de tailles inférieures à 10  $\mu\text{m}$  (Figure II-76). En lumière polarisée, le système est non organisé. Le chauffage progressif du système montre que l'émulsion est stable à 50°C et qu'à partir de 69°C, nous observons le début de la fonte pour obtenir une phase homogène stable à 80°C. Ce système monophasique est un gel fondu qui a l'avantage de gonfler avec l'eau ajoutée. Il donne un gel plus mobile que le gel du système diglycérol/ADBS/acide undécylénique de départ.





Système diglycérol/ADBS/acide undécylénique/eau à 25°C

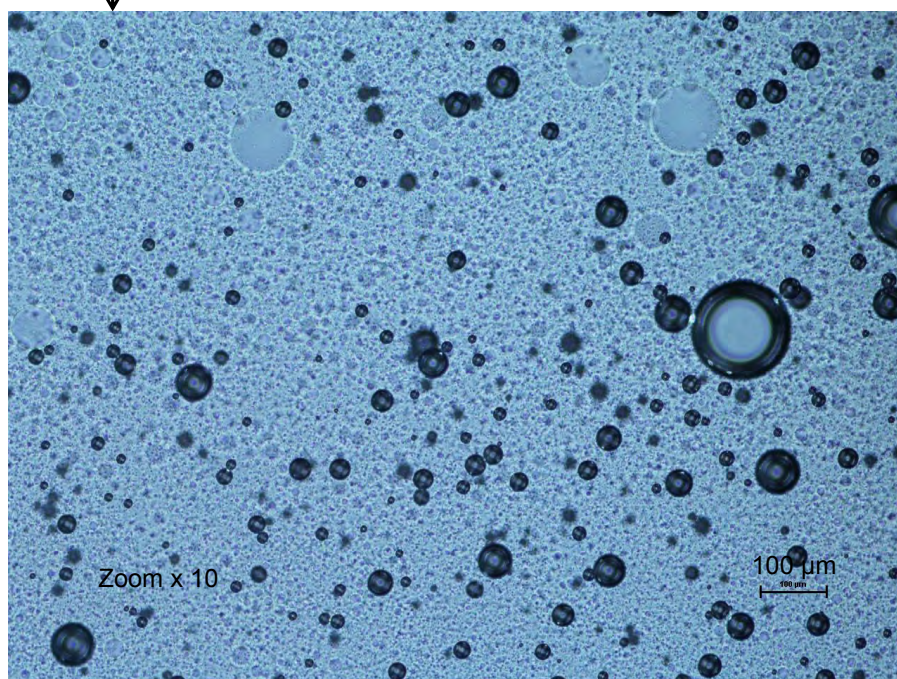


Figure II-76 : Analyse au microscope optique du système diglycérol/ADBS/acide undécylénique/eau après agitation au vortex (600 rpm) à 25°C.

Dans cette partie, nous allons étudier la variation du rapport molaire site OH/site COOH sur le rendement et en esters partiels de diglycérol d'acide undécylénique. Cette étude a été menée dans un réacteur batch sous agitation mécanique à 500 rpm, à 120°C. Un suivi cinétique a été réalisé pendant 5h.

### II.3.2. Influence des ratios molaires site hydroxyle/acide carboxylique sur le rendement en esters partiels

Le rapport molaire diglycérol/acide undécylénique = 1/1 correspond au rapport molaire OH/COOH = 4/1 et met en présence une fonction acide carboxylique et quatre fonctions hydroxyles. Dans ces conditions la fonction acide carboxylique est le réactif en défaut. D'après les résultats consignés dans le Tableau II-22, nous remarquons que la réaction est sélective envers les esters partiels MUDG et DUDG avec un rendement de 73,6% et une conversion en acide undécylénique (AU) par rapport aux esters partiels de 73,5% à la fin de la réaction.

Le rapport molaire OH/COOH = 4/2 met en présence deux fonctions acides carboxyliques et quatre fonctions hydroxyles. Dans ces conditions, la fonction acide carboxylique est le réactif en défaut. Ces conditions permettent aussi d'obtenir un rendement en esters partiels de 88,4% avec une conversion en AU de 88,4% (Tableau II-22). De plus, dans ces conditions nous formons plus de MUDG (rendement : 58,5%).

Le rapport molaire OH/COOH = 4/3 met en présence trois fonctions acides carboxyliques et quatre fonctions hydroxyles. La fonction acide carboxylique est toujours le réactif en défaut. Comme nous le voyons sur la Figure II-77 et le Tableau II-22, la réaction est orientée vers la formation des esters partiels avec un rendement de 71,7%. Le diester de diglycérol d'acide undécylénique est l'ester partiel majoritaire avec un rendement de 40,1%. Notons que seul ce rapport permet la formation du triundécénoate de diglycérol dans le milieu réactionnel.

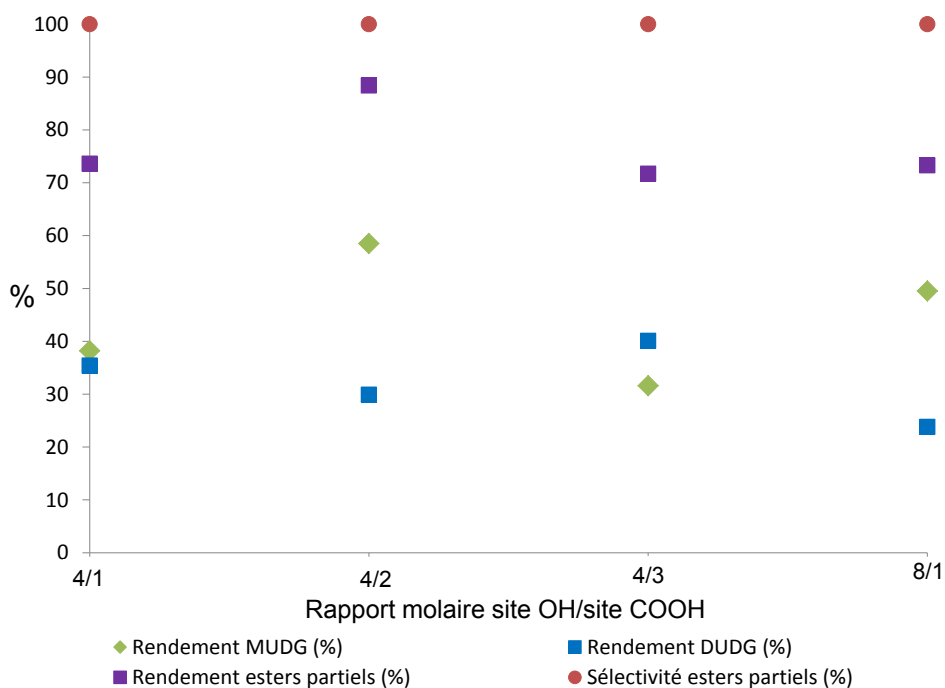
Le rapport molaire 8/1 met quant à lui en présence une fonction acide carboxylique et huit fonctions hydroxyles. La fonction acide carboxylique est largement en défaut. Ce rapport donne une conversion de 73,3% en AU, un rendement en MUDG de 49,5% et une sélectivité en esters partiels de 100%.

Le Tableau II-22 montre l'influence du rapport site OH/site COOH sur le rendement en esters de diglycérol et la conversion en acide undécylénique par rapport aux esters partiels.

Rapport molaire site OH/COOH	Aspect du système	Rendement (%)				Conversion (%)
		MUDG	DUDG	TUDG	TéUDG	AU
4/1	gel	38,2	35,3	0	0	73,5
4/2	gel	58,5	29,9	0	0	88,4
4/3	gel	30,3	40,1	-	0	70,4
8/1	gel	49,5	23,8	0	0	73,3

**Tableau II-22 : Effet du rapport molaire diglycérol/acide undécylénique sur le rendement en esters de diglycérol et la conversion en acide undécylénique. Température : 120°C, durée : 5h, agitation magnétique (300 rpm), tamis moléculaire 3Å (5 g).**

Comme le montre la Figure II-77, le rendement total en esters partiels de diglycérol est de 73% pour l'ensemble des rapports site OH/site COOH. De ce fait, nous pouvons dire que lorsque le site acide carboxylique est le réactif en défaut par rapport aux sites hydroxyles, la réaction est dirigée vers les esters partiels de diglycérol (rendement > 70%). Le rapport molaire site OH/site COOH permet d'être sélectif en esters partiels de diglycérol d'acide undécylénique.



**Figure II-77 : Effet du rapport molaire site OH/site COOH sur le rendement en esters partiels de diglycérol et en conversion en diglycérol. Température : 120°C, durée : agitation mécanique (300 rpm), tamis moléculaire 3A (5 g).**

***Rapport molaire sites OH/COOH : 4/1 :***

La Figure II-78 présente le suivi cinétique de la réaction d'estérification directe entre le diglycérol et l'acide undécylénique à 120°C correspondant à 4 fonctions OH pour une fonction acide carboxylique. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que dans ces conditions, nous avons des réactions consecutives et parallèles de formation du MUDG et du DUDG. Comme dans le cas de la réaction d'estérification directe entre l'AU et le glycérol, l'eau formée au cours de la réaction est partiellement éliminée. On voit que à 10 minutes, il y a apparition simultanée de MUDG et de DUDG sans pouvoir trancher de leur formation spontanée parallèle ou successive. Cette observation est aussi valable à 60 minutes et au-delà, le MUDG et le DUDG se forment dans des quantités équivalentes.

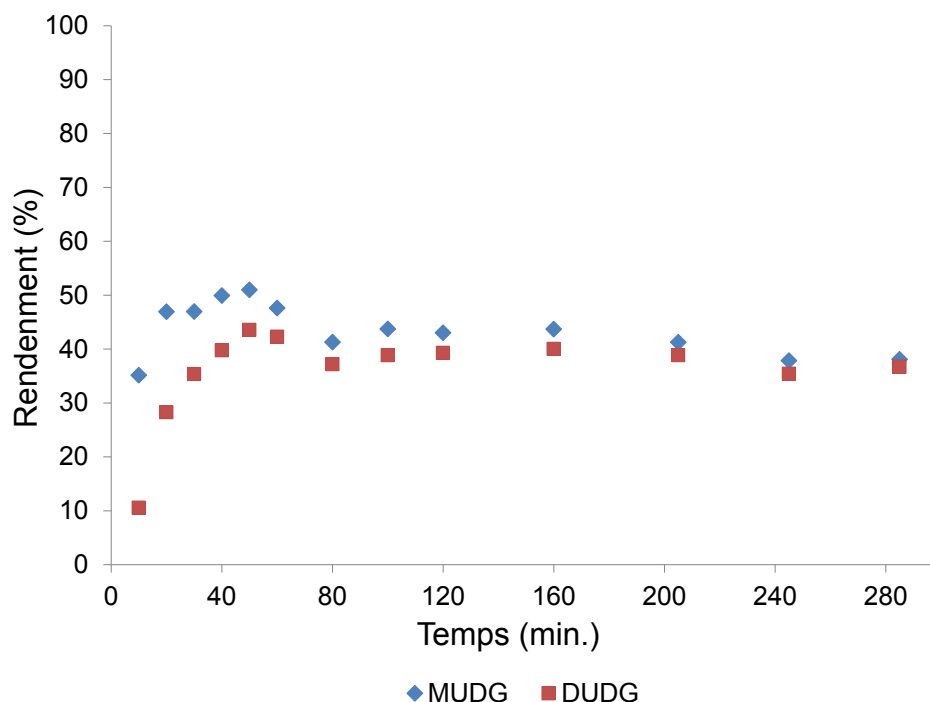


Figure II-78 : Suivi cinétique de la réaction d'estérification directe entre le diGly (0,054 mol) et l'AU (0,054 mol) catalysée par l'ADBS (0,00336 mol) sous agitation magnétique à 300 rpm, à 120°C, tamis moléculaire 3A (4,99 g), suivi cinétique pendant 5h00.

#### **Rapport molaire sites OH/COOH : 4/2 :**

Ce rapport molaire met en présence deux fonctions acides carboxyliques et quatre fonctions hydroxyles. La Figure II-79 présente la cinétique de la réaction d'estérification directe entre le diglycérol (0,049 mol) et l'acide undécylénique (0,099 mol) à 120°C sous agitation magnétique et catalysé par l'ADBS (0,0031 mol). La Figure II-79 est un des rares cas où il est observé la formation parallèle de MUDG et de DUDG. Les deux courbes de formation de MUDG et de DUDG restent parallèles au commencement de la réaction comme à la fin. Il est à noter que ce ration site OH/site COOH : 4/2 est très intéressant puis qu'il conduit à la formation d'esters partiels avec des rendements élevés : MUDG est obtenu avec 68% de rendement tandis que le DUDG est observé à 30% de rendement après 120 minutes de réaction. Un bilan de formation quantitative d'esters partiels de 98% de rendement. Elle montre la réaction d'estérification directe entre le diglycérol et l'acide undécylénique est sélective en esters partiels MUDG et DUDG. Il n'y a pas formation de tri- et tétraester de diglycérol.

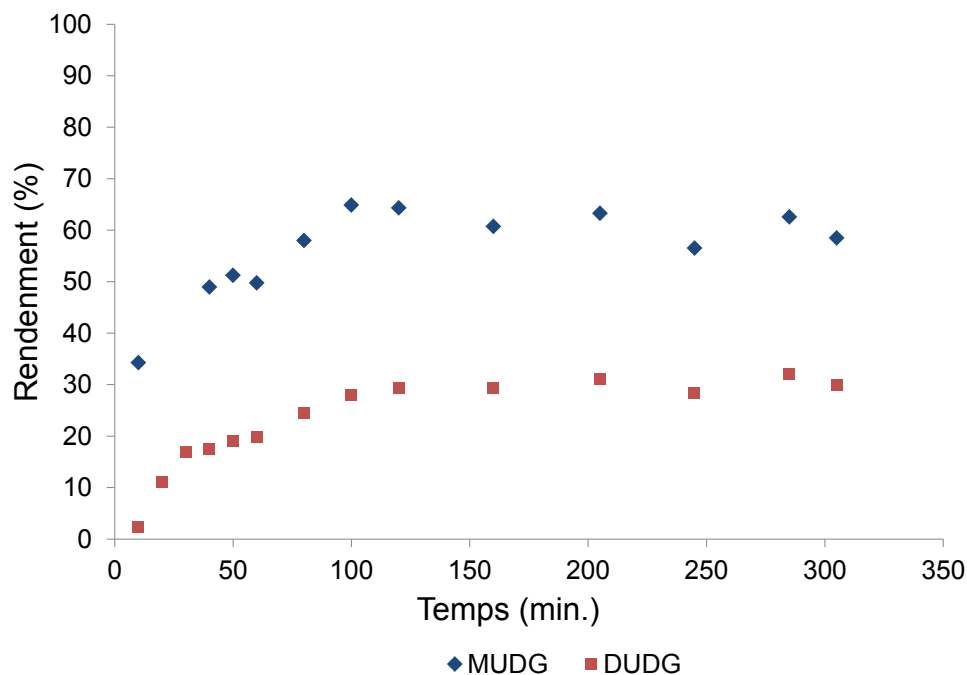


Figure II-79 : Suivi cinétique de la réaction d'estérification directe entre le diglycérol (0,049 mol) et l'AU (0,099 mol) catalysée par l'ADBS (0,0031 mol) sous agitation magnétique à 300 rpm, à 120°C, tamis moléculaire 3Å (5,5 g), suivi cinétique pendant 5h00.

#### **Rapport molaire sites OH/COOH : 4/3 :**

Le rapport molaire site OH/site COOH met en présence trois fonctions acides carboxyliques et quatre fonctions hydroxyles. La Figure II-80 montre la cinétique du rendement en esters partiels en fonctions du temps en minutes entre 3 équiv. molaires en acide undécylénique et 1 équiv. molaire de diglycérol. A 10 minutes de l'avancement de la réaction, on observe la formation simultanée de MUDG et de DUDG. La concentration de MUDG est élevée avec un rendement de 20%. A 25 minutes, le rendement de MUDG atteint un pic de 58%. A 50 minutes, les rendements en MUDG et en DUDG équivalents. A partir de 75 minutes, le rendement de DUDG devient plus élevé pour atteindre 40-42% contre 32-34% en MUDG. Les conditions sont favorables pour une formation élevée de MUDG et de DUDG. Ce rapport molaire déplace aussi l'équilibre de la réaction vers la formation des esters partiels dont le rendement est de 71,7% avec une conversion en diglycérol de 70,4% pour les deux esters partiels MUDG et DUDG.



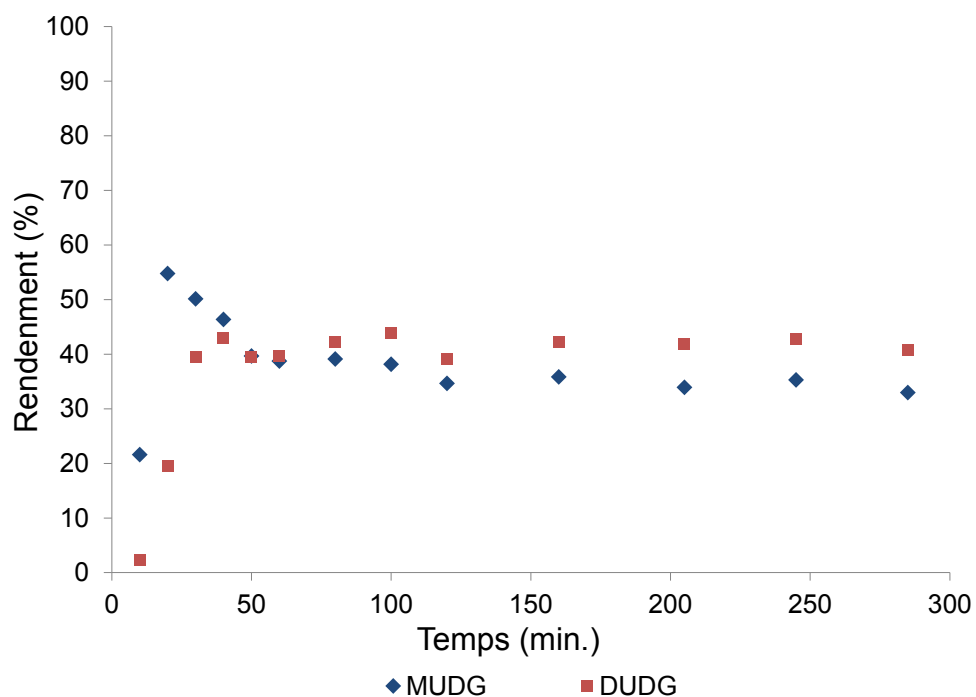


Figure II-80 : Suivi cinétique de la réaction d'estérification directe entre le diglycérol (0,053 mol) et l'AU (0,159 mol) catalysée par l'ADBS (0,0033 mol) sous agitation magnétique à 300 rpm, à 120°C, tamis moléculaire 3Å (4,92 g), suivi cinétique pendant 5h00.

**Rapport molaire sites OH/COOH : 8/1 :**

Ce rapport montre aussi que l'équilibre de la réaction est déplacé vers la formation des esters partiels MUDG et DUDG uniquement. Le rendement en esters partiels est de 73,3% et une conversion de 73,3% de diglycérol. Le rendement en MUDG est de 49,5%. Ce rapport molaire permet d'avoir un rendement en esters partiels riches en monoester de diglycérol d'acide undécylénique (Figure II-81).

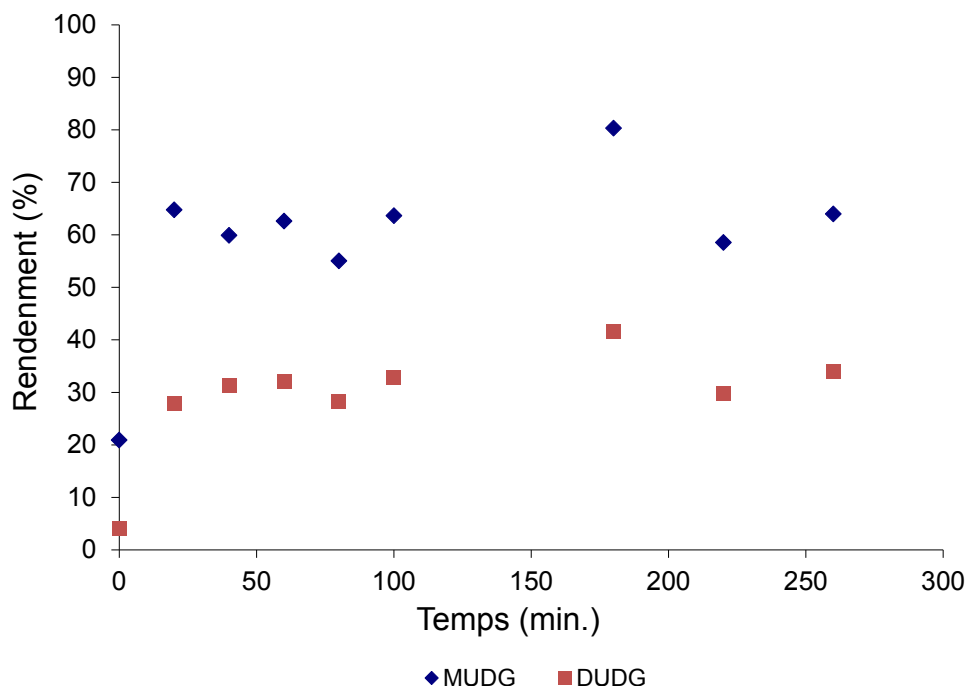


Figure II-81 : Suivi cinétique de la réaction d'estérification directe entre le diglycérol (0,060 mol) et l'AU (0,03 mol) catalysée par l'ADBS (0,0019 mol) sous agitation magnétique à 300 rpm, à 120°C, tamis moléculaire 3Å (4,05 g), suivi cinétique pendant 5h.

L'étude du système diglycérol/acide undécylénique montre que nous sommes en présence d'un système biphasique. L'ajout de l'ADBS permet d'obtenir un système organisé. L'augmentation de la température permet de réduire la taille de gouttelettes et d'obtenir un système de gel fondu.

L'étude site OH/site COOH du système diglycérol/acide undécylénique en présence de l'ADBS comme catalyseur permet d'avoir deux types de réactions : d'abord des réactions consécutives et parallèles de formation du MUDG et du DUDG pour le rapport site OH/site COOH de 4/1. Ensuite des réactions en parallèles de formation du MUDG et du DUDG pour le rapport site OH/site COOH de 4/2 et 8/1. Ces différents rapports molaires site OH/site COOH orientent la réaction d'estérification directe exclusivement vers la synthèse des esters partiels de diglycérol avec des rendements supérieurs à 70%.

## II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réactivité des fonctions hydroxyles glycéroliques vis-à-vis des fonctions carboxyliques en réaction d'estérification directe. Ainsi l'influence de rapport OH/COOH a été démontrée avec le glycérol et le diglycérol pris comme source de fonctions hydroxyles et l'acide undécylénique comme source de fonction carboxylique.

La cinétique de réaction d'estérification directe, entre le glycérol et l'acide undécylénique, entre le diglycérol linéaire et l'acide undécylénique, est favorisée par l'état « gel fondu ». Le caractère amphiphile des molécules d'esters partiels, la présence d'un catalyseur acide tensioactifs et la présence de l'eau libérée lors de la réaction participent à la création de tels systèmes qui se comportent comme des microréacteurs « gel ».

Dans ce chapitre, des standards individuels de chaque ester partiel et total ont été synthétisés avec des puretés élevées supérieures à 98%. Les différents régioisomères ont été identifiés et quantifiés. Ainsi un standard de MUG est composé de 92% de régioisomère  $\alpha$  et de 8% de régioisomère  $\beta$ .

A cet effet, nous avons mis au point une méthode d'obtention des esters de glycérol d'acide undécylénique et des esters de diglycérol d'acide undécylénique par purification par chromatographie sur gel de silice. Les analyses structurales (RMN, FTIR et spectrométrie de masse) ont permis de caractériser, identifier et de déterminer les proportions de chaque isomère dans le mélange pur obtenu. Les différentes molécules sont le MUG ( $\alpha$ -MUG et  $\beta$ -MUG) de pureté 98%, le DUG ( $\alpha,\alpha'$ -DUG et  $\alpha,\beta$ -DUG) de pureté 93% et TUG de pureté 90%. Pour les esters de glycérol et pour les esters de diglycérol, nous avons obtenu le MUDG de pureté 99,3%, le DUDG ( $\alpha,\alpha'$ -DUDG et  $\alpha,\beta$ -DUDG) de pureté 93%, le TUDG de pureté 85% et TéUDG de pureté 87%. Le MUG et le MUDG ont aussi été analysés par ATG pour déterminer la température de dégradation.

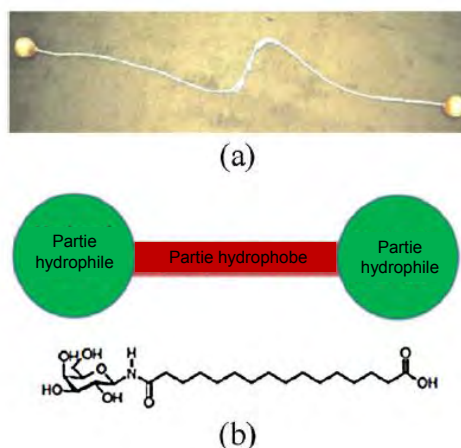
Les études de synthèse dirigée ont montré la possibilité de produire ces molécules d'esters partiels avec des compositions orientées. Ainsi il est possible d'obtenir des esters partiels de glycérol et de diglycérol contenant de 65% de monoester de glycérol, ou des mélanges réactionnels contenant 35% de diester de glycérol. Le même type d'étude a conduit à la production de mélanges dont la composition en monoester de diglycérol peut varier de 30% à 65% et celle en diester de diglycérol de 25% à 40%. Ici, le rapport molaire OH/COOH dirige cette composition en esters partiels de glycérol et en esters partiels de diglycérol, tout en gardant constante la teneur en esters partiels des milieux réactionnels à 70%.

L'étude de la réaction directe du glycérol avec l'acide undécylénique pour la production de monoundécénoate de glycérol a été l'objet d'une étude cinétique approfondie. Une étude facteur par facteur a permis l'établissement d'un modèle cinétique démontrant le déroulement consécutif et/ou parallèle des réactions. Enfin les conditions optimales de synthèse du monoundécénoate de glycérol ont été déterminées par une étude de méthodologie de recherche expérimentale.

Ce travail permet donc la synthèse dirigée de molécules. La mise au point a été étudiée sur les esters partiels de glycérol et est adaptable à celle des esters partiels de diglycérol.

# **Chapitre III.Stratégie de synthèse des molécules bolaamphiphiles simples et complexes**

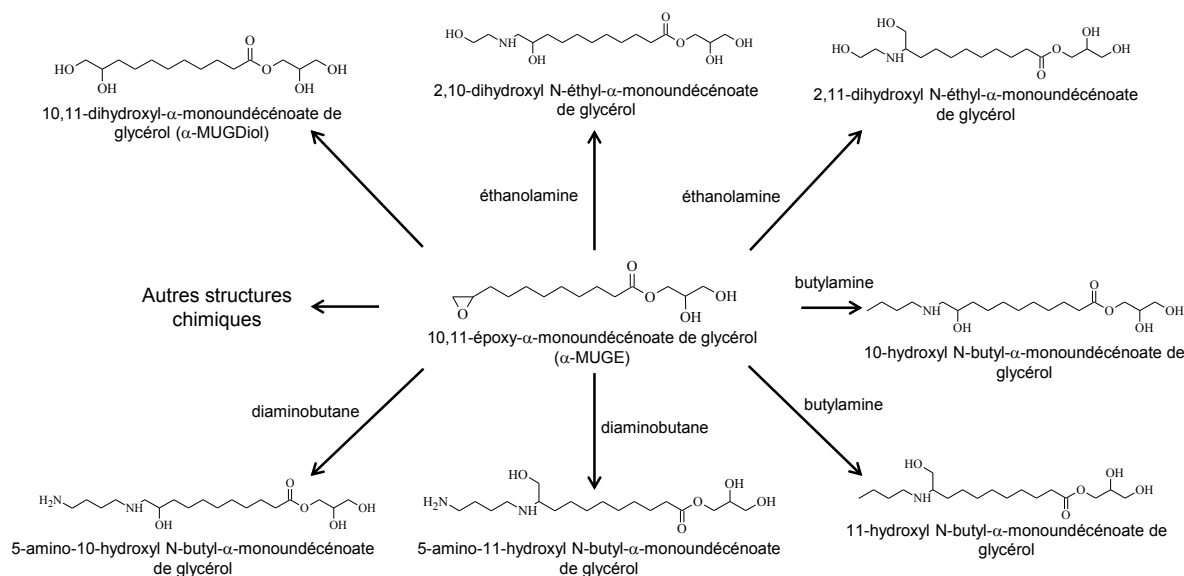
Dans la littérature, on rencontre des molécules appelées bolaamphiphiles. Elles sont structurées comme représenté sur la Figure III-1. Elle montre une structure bolaforme constituée de deux têtes polaires reliées par un espaceur hydrophobe comme par exemple l'acide N-(3,4,5-trihydroxy-6-hydroxymethyl-tetrahydro-pyran-2-ylcarbamoyl)-pentadecanoïque qui comprend deux têtes polaires (une fonction acide carboxylique qui est reliée par une chaîne alkyle à une autre tête polaire le 2-amino-6-hydroxymethyl-tetrahydro-pyran-3,4,5-triol.



**Figure III-1 : Structure de molécule bolaamphiphile. (a) photo et (b) Acide N-(3,4,5-trihydroxy-6-hydroxymethyl-tetrahydro-pyran-2-ylcarbamoyl)-pentadecanoïque [90].**

A l'image de cette molécule bolaforme simple, dans notre projet nous nous proposons d'élaborer des molécules amphiphiles simples et complexes. La première série est représentée par les monoesters de glycérol ou de diglycérol. La deuxième série est la synthèse des molécules bolaamphiphiles simples par modification de la double liaison terminale et introduction d'une fonction époxyde et une fonction dihydroxyle à partir des molécules de la première série. Notre questionnement est de savoir si ces trois familles de structures différentes peuvent être assimilées aux molécules bolaamphiphiles. Cette question sera reportée dans le chapitre IV.

Toujours est-il que le 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE) et le 10,11-époxymonoundécénoate de diglycérol (MUDGE), nous offrent l'opportunité de construire d'autres têtes de séries de structure similaire aux bolaamphiphiles représentées dans la Figure III-2. Cette Figure III-2 montre les différentes possibilités offertes par la fonction époxyde terminale du MUGE pour engendrer des nouvelles molécules bolaformes. Les possibilités qu'offre le MUGE sont aussi valables pour le MUDGE.



**Figure III-2 : Différentes possibilités offertes par la fonction époxyde terminale du MUGE pour engendrer des nouvelles molécules bolaformes simples et complexes.**

Les deux molécules plateformes MUG et MUDG permettent de générer les époxydes, le 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (MUGE) et le 10,11-époxy-monoundécénoate de diglycérol (MUDGE) qui constituent une plateforme pour synthèse des molécules bolaamphiphiles complexes.

Dans ce chapitre, nous utiliserons la RMN du proton pour suivre toutes les évolutions des protons vinyliques de la double liaison terminale des molécules plateformes de départ. Les déplacements chimiques des protons vinyliques de la double liaison terminale de l'AU, du MUG et du MUDG résonnent aux mêmes déplacements chimiques. Les déplacements chimiques des protons vinyliques apparaissent respectivement entre 4,88 – 5,05 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en position 11 et entre 5,72 – 5,89 ppm pour le CH en position 10.

### III.1. Fonctionnalisation de la double liaison de l'acide undécylénique (AU)

Avant de décrire la modification de la double liaison vinylique, il est nécessaire au préalable d'étudier la stabilité de la double liaison terminale.

#### III.1.1. Stabilité de la double liaison terminale de l'acide undécylénique (AU)

Nous avons étudié l'influence de l'acide dodécylbenzène sulfonique (ADBS) sur la double liaison undécylénique en faisant réagir l'AU (0,109 mol) avec l'ADBS (0,014 mol) à 120°C sous agitation magnétique pendant 2h30. La RMN du proton est utilisée pour suivre l'évolution des protons vinyliques de la double liaison terminale dont les déplacements chimiques sont respectivement entre 4,88 – 5,05 ppm pour le  $\text{CH}_2$  en position 11 et entre 5,72 – 5,89 ppm pour le CH en position 10. Pour ce faire, le prélèvement du milieu réactionnel est effectué toutes les trente minutes pour pouvoir réaliser les spectres RMN du proton. Visiblement, il est aisé de suivre les protons vinyliques dans cette zone non perturbée par les protons

aliphatiques. Pour une lecture plus aisée, nous ne tiendrons pas compte des protons correspondant à l'ADBS (autour de 7 ppm et confondu avec les protons aliphatiques de l'AU).

La Figure III-3 montre le spectre RMN du proton du milieu réactionnel dans du chloroforme deutéré après les 2h30 d'agitation. Nous pouvons remarquer que nous retrouvons bien les protons vinyliques caractéristiques de la double liaison terminale de l'acide undécylénique qui apparaissent respectivement entre 4,88 – 5,05 ppm pour le CH<sub>2</sub> en position 11 et entre 5,72 – 5,89 ppm pour le CH en position 10. Le déplacement chimique compris entre 5,2 ppm et 5,6 ppm n'a pas été identifié. Cependant, il ne correspond ni aux protons de l'acide undécylénique, ni aux protons de l'ADBS. Par conséquent, nous constatons la double liaison de l'AU est très stable dans ces conditions expérimentales. Donc, l'acide dodécylbenzène sulfonique n'est pas un catalyseur de décomposition ou déstructuration de la double liaison terminale de l'AU. Il ne s'additionne pas sur la double liaison de l'AU.

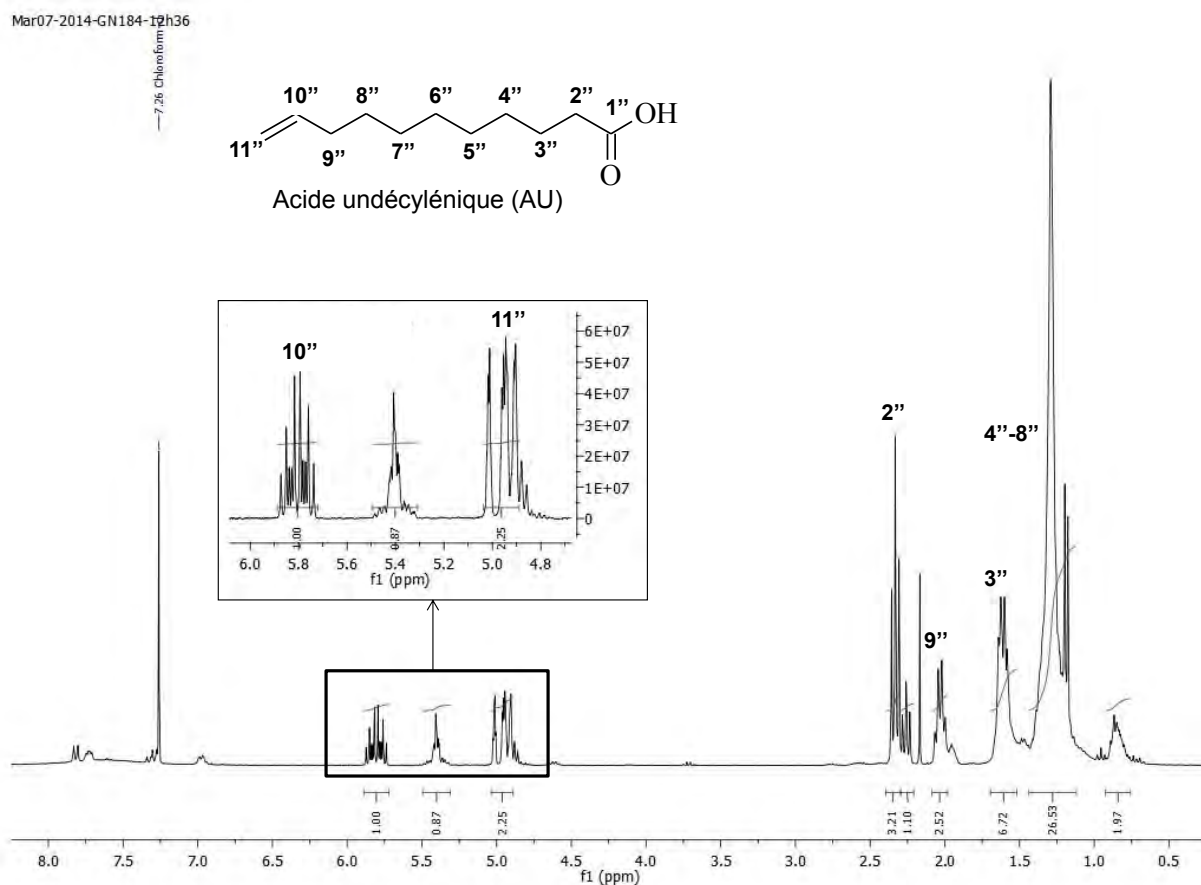


Figure III-3 : Spectre RMN <sup>1</sup>H après 2h30 de réaction.

### III.1.2. Synthèse et purification du 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE)

Pour une bonne compréhension de l'étude de la modification de la double liaison terminale, nous allons synthétiser le standard du 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE) pour pouvoir suivre l'apparition des protons de la fonction époxydée dans le mélange réactionnel. Le monoundécénoate de

glycérol utilisé pour synthétiser le MUGE est un mélange des deux formes du monoundécénoate de glycérol :

- $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol ( $\alpha$ -MUG), 92,34%
- $\beta$ -monoundécénoate de glycérol ( $\beta$ -MUG), 7,64%

Dans le mélange les proportions des deux formes sont respectivement 92,34% en  $\alpha$ -MUG et 7,64% en  $\beta$ -MUG (Voir chapitre II). Une des préoccupations sera de déterminer la conservation des proportions des deux régioisomères dans le MUGE standard.

#### III.1.2.1. Synthèse du 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (MUGE)

Nous avons synthétisé le 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (MUGE) selon le protocole décrit par *Cravotto et al.*, (2010) [91] en utilisant l'acide métachloroperbenzoïque (*m*-CPBA) comme agent d'époxydation. En effet, nous avons fait réagir le MUG (0,039 mol, 1 équiv. molaire) avec 1,6 équiv. molaire de *m*-CPBA (0,062 mol) dans du dichlorométhane (50 mL) à température ambiante ( $T \leq 30^\circ\text{C}$ ) pendant 4h sous agitation magnétique. Puis le milieu réactionnel est stoppé par addition de thiosulfite de sodium dont le rôle est de détruire les peroxydes actifs du catalyseur présents dans le milieu réactionnel. Un test de détection de la présence des peroxydes est effectué à l'aide du « Peroxide 100 (1-100 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ». Le milieu réactionnel est lavé avec une solution saturée en sel (NaCl) jusqu'à pH neutre (papier pH) et séché sur  $\text{MgSO}_4$  puis concentré à l'évaporateur rotatif.

#### III.1.2.2. Purification du MUGE

Le mélange réactionnel composé de MUGE, d'acide métachlorobenzoïque et de MUG résiduel est purifié par chromatographie colonne sur gel de silice à l'aide de l'éluent cyclohexane/acétate d'éthyle. Ainsi, l'éluant constitué du mélange cyclohexane/acétate d'éthyle : 80/20 (v/v) permet d'éliminer l'acide métachlorobenzoïque, le MUG résiduel et d'obtenir le MUGE. En terme de production, 5,2 g du milieu post réactionnel est élué dans le mélange cyclohexane/acétate d'éthyle : 80/20 (v/v). Il permet d'éliminer 2,2 g d'acide méthachlorobenzoïque et de purifier 2,83 g de MUGE. Le MUGE est un solide blanc pur à 98%. Le rendement isolé est de 89%.

Cette méthode de purification est choisie car elle limite les réactions de transfert du groupement acyle entre les deux régioisomères [43]. De ce fait, nous pourrions déterminer par RMN du proton la composition du  $\alpha$ -MUGE et du  $\beta$ -MUGE dans le MUGE pur.



### III.1.2.3. Identification structurale de MUGE

Le MUGE est caractérisé par RMN du proton, du carbone 13, du DEP-135 et par spectrométrie de masse.

#### Analyse RMN du proton :

La Figure III-5 montre le spectre RMN du proton obtenu. Il montre la disparition des protons vinyliques caractéristiques de la double liaison terminale de MUG qui sortent entre 4,88 et 5,05 ppm pour les deux protons du CH<sub>2</sub> entre 5,72 ppm et 5,89 ppm pour le proton du CH. Nous observons trois multiplets correspond aux trois protons aux positions 10 et 11. En effet, le multiplet entre 2,85 ppm et 2,95 ppm correspondant au proton du CH en position H<sub>10</sub>, le triplet entre 2,71 ppm et 2,77 ppm correspondant à un des protons du CH<sub>2</sub> en position H<sub>11</sub> et le doublet de doublets entre 2,43 ppm et 2,49 ppm de l'un de proton du CH<sub>2</sub> en position H<sub>11</sub>. Les protons du CH<sub>2</sub> en position 11 et 11' montrent une multiplicité différente car ils n'ont pas le même environnement chimique. Ces protons ont déjà été observés par *White et al.*, (2013) [91], [92] lors de l'époxydation de l'acide undécylénique mais ils n'ont pas déterminé la conformation privilégiée de la fonction époxyde. Le triplet entre 2,27 ppm et 2,38 ppm correspond aux deux protons du CH<sub>2</sub> en position H<sub>2</sub>. Ces protons ont le même environnement chimique. La fonction époxyde déblinde les protons en position 9 qui sortent aux mêmes déplacements chimiques que les protons des CH<sub>2</sub> aux positions 3 à 8. D'où le multiplet entre 1,16 ppm et 1,72 ppm. Entre 3,5 ppm et 4,3 ppm, nous retrouvons les protons caractéristiques de la tête glycérol déjà identifié sur la RMN <sup>1</sup>H du MUG (voir chapitre II). Ainsi, le doublet à 3,83 ppm est caractéristique de la présence du glycérol monoestérifié en position β. Il correspond aux quatre protons des deux CH<sub>2</sub> aux positions 12' et 14' du β-MUGE. Le multiplet entre 3,87 ppm et 3,98 ppm est caractéristique du glycérol monoestérifié en α. Il correspond au proton du CH en position 13 du α-MUGE. L'intégration de ces protons (équations II-1 et II-2 voir chapitre II) nous a permis de déterminer les proportions des formes α-MUGE et β-MUGE dans le MUGE pur. Ainsi, le MUGE isolé est un mélange de composés de l'isomère α-MUGE à 77% et de la forme β-MUGE à 23%. La Figure III-4 présente les deux régioisomères du 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (MUGE) qui sont : α-10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (α-MUGE) et le β-10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (β-MUGE).

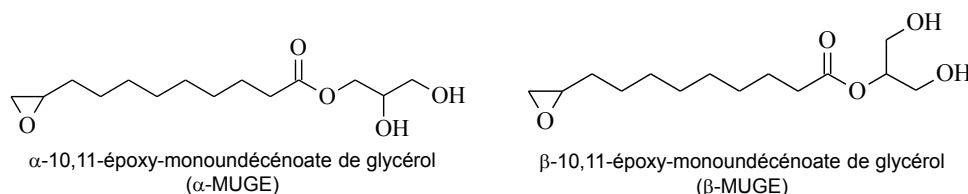


Figure III-4 : Structure des deux régioisomères du 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (MUGE).

Nous constatons ici que les conditions opératoires d'époxydation ont une influence sur les proportions des deux isomères dans le mélange en MUGE. En effet, avant réaction d'époxydation, nous avons dans le MUG de départ 92,34% de α-MUG et 7,64% de β-MUG. A la fin de réaction, la forme α diminue à 77% et celle de la proportion de la forme β augmente à 23%.

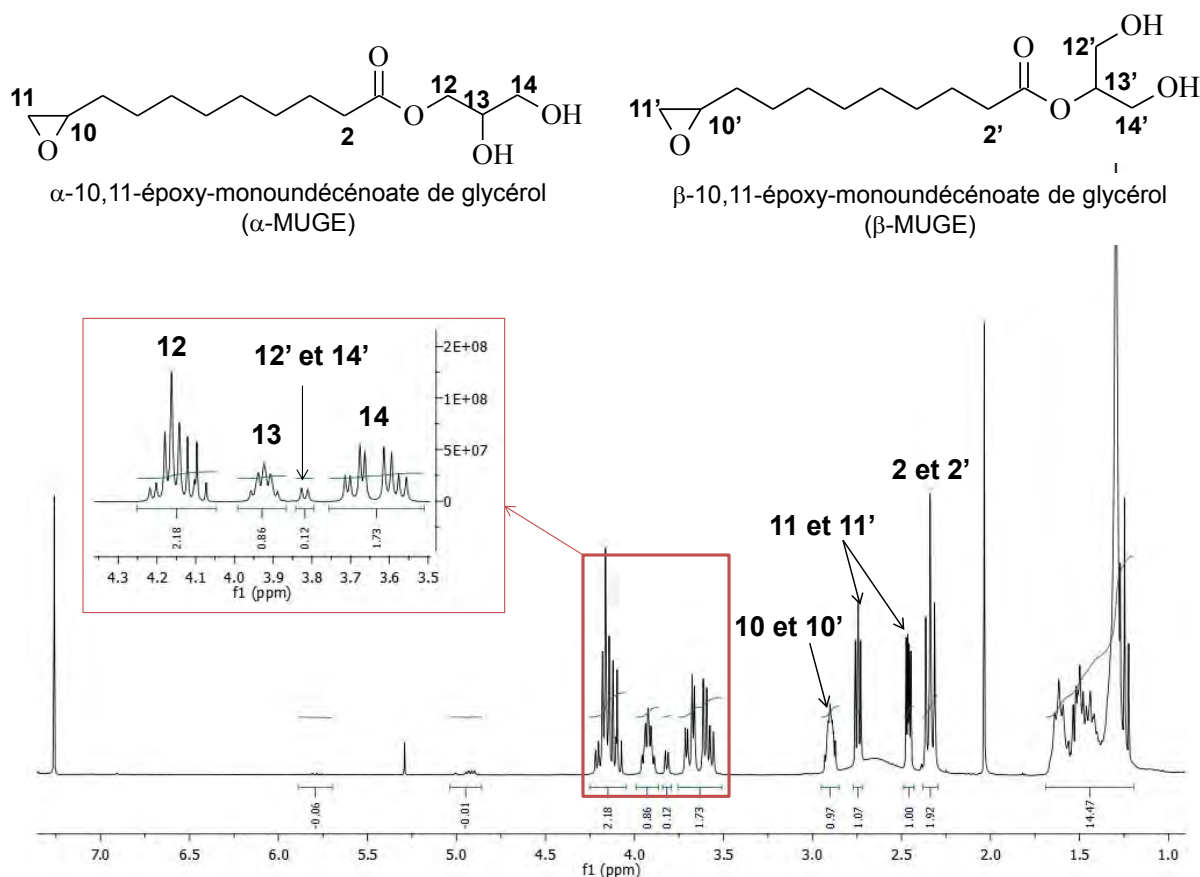


Figure III-5 : Spectre RMN du proton du 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol dans du chloroforme deutéré.

#### Analyse RMN du carbone 13 et du DEPT-135 :

La Figure III-6 présente la RMN du carbone 13 et DEPT-135. Comme dans le cas du spectre RMN du proton, nous n'avons pas sur le spectre les carbones caractéristiques de la double liaison terminale de la chaîne undécylénique qui sortent respectivement à 114,54 ppm du  $\text{CH}_2$  et 139,50 ppm du  $\text{CH}$ . Cependant, deux nouveaux carbones à 47,11 ppm et 52,46 ppm sur le spectre du carbone correspondent sur le DEPT-135 au  $\text{CH}_2$  et au  $\text{CH}$  de la fonction époxyde respectivement  $\text{C}_{11}$  et  $\text{C}_{10}$ . Nous retrouvons les carbones du glycérol monoesterifié en position 12 dont les déplacements chimiques sont respectivement le carbone en position 13 correspondant au  $\text{CH}$ , le carbone du  $\text{CH}_2$  esterifié en position 12 et le carbone du  $\text{CH}_2$  du glycérol portant l'hydroxyle non esterifié en position 14. Nous retrouvons aussi les carbones  $\text{C}_{3-9}$  de la chaîne grasse entre 24,64 ppm et 33,96 ppm. Il n'y a pas de pic caractéristique des carbones de la forme  $\beta$ -MUGE sur le spectre.

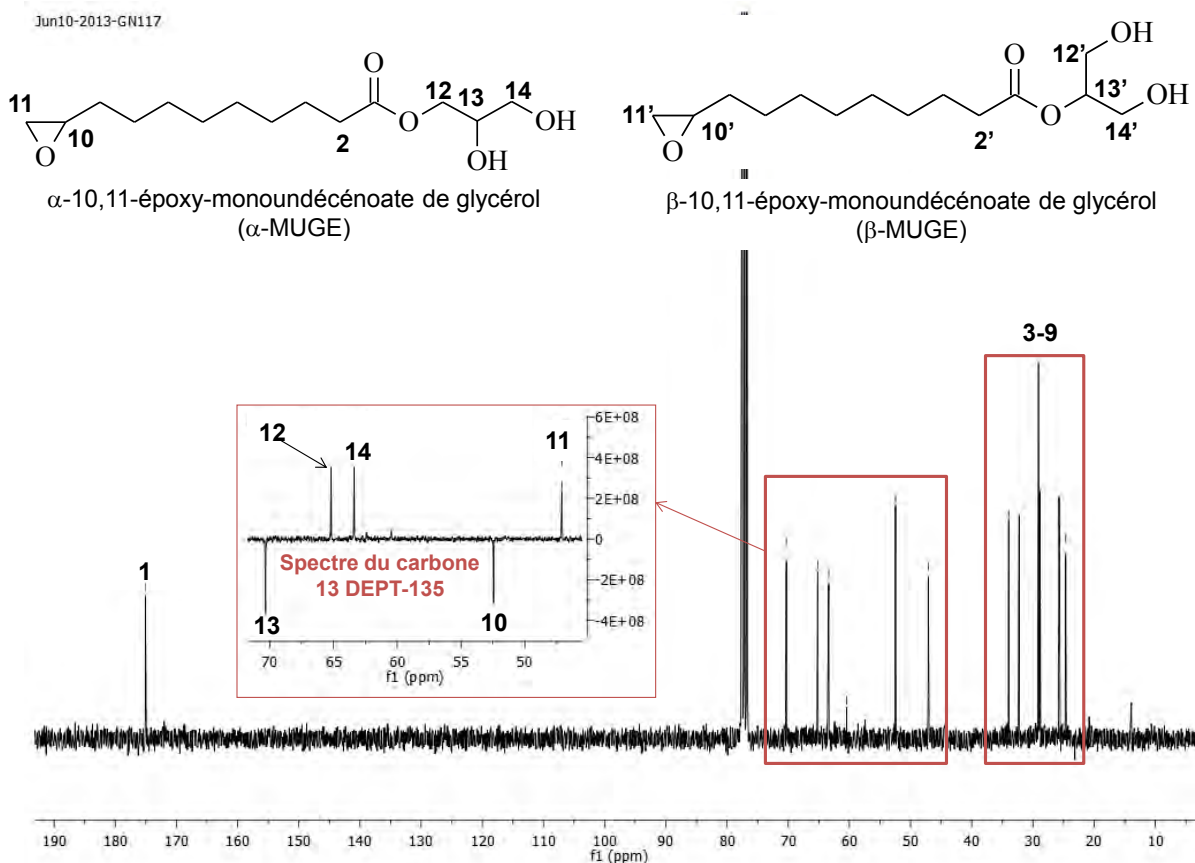


Figure III-6 : Analyse RMN du carbone 13 et carbone 13 DEPT-135 (encadré orange) dans du chloroforme deutéré du MUGE.

### **Spectrométrie de masse :**

La Figure III-7 montre le profil du spectre de masse obtenu du MUGE. L'attribution de la structure du MUGE a été effectuée par spectrométrie de masse. En effet, la masse molaire du MUGE est de 274,35 g/mol. Le pic à  $m/z = 257,18$  correspond à la perte d'une molécule d'eau du MUGE. Le fragment à  $m/z = 183,14$  correspond à la perte de la tête glycérol et le fragment à  $m/z = 169,12$  correspond à la perte d'une autre molécule d'eau de la structure restante. L'analyse des spectres RMN montre que la molécule isolée est le MUGE.

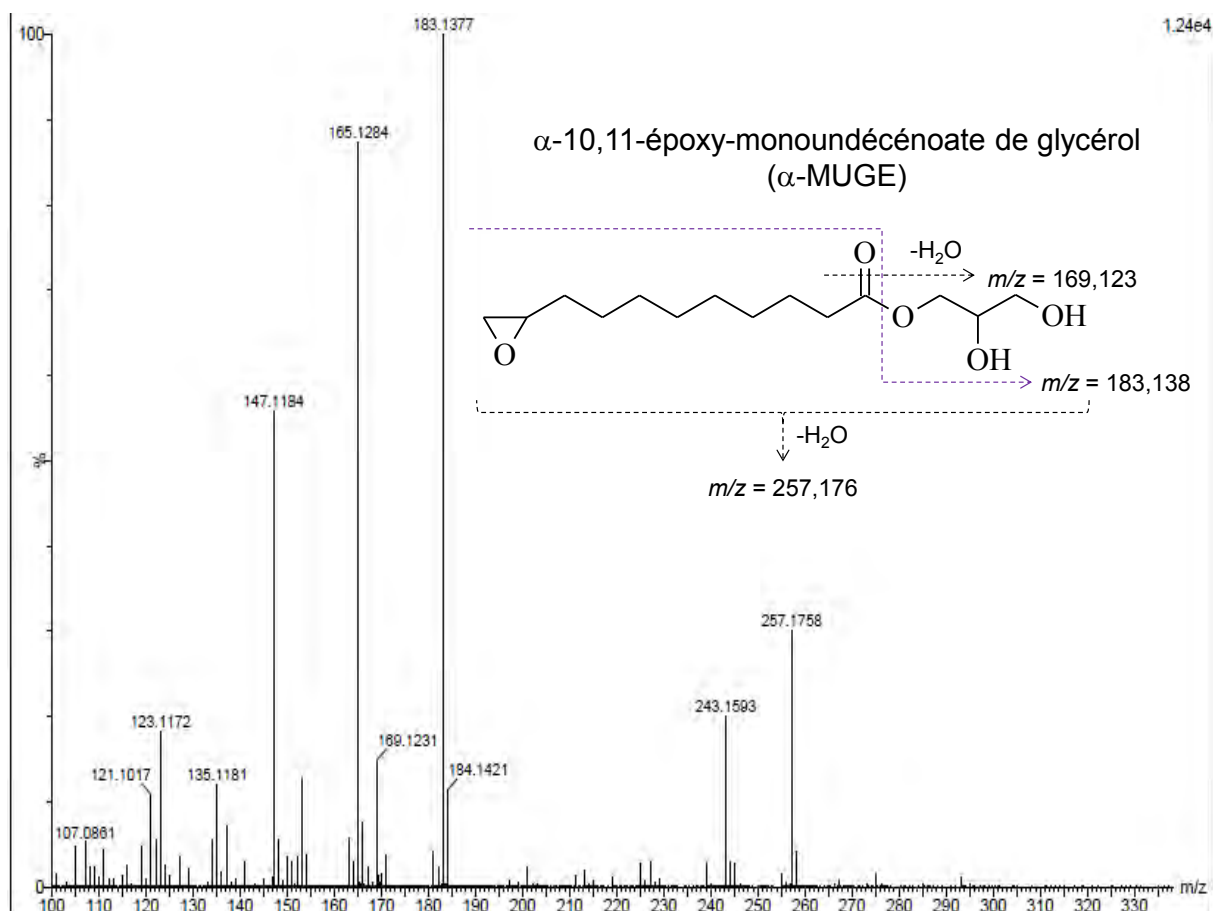


Figure III-7 : Spectre de masse du 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol.

Grâce à cette purification, nous disposons d'une molécule étalon pour pouvoir étudier par RMN du proton la réaction d'époxydation de la double liaison terminale.

### III.2. Etude de la réaction d'époxydation du monoundécénoate de glycérol pour synthétiser le 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol

Le terme « bolaamphiphile simple » désigne la modification de la double liaison terminale en fonction dihydroxyle et en fonction époxyde. A notre connaissance, il n'est pas d'écrit sur l'étude des travaux sur l'étude de l'époxydation et la dihydroxylation du monoundécénoate de glycérol et du monoundécénoate de diglycérol dans la littérature.

Le but de ce travail est de déterminer la quantité nécessaire et suffisante d'agent oxydant pour époxyder la double liaison terminale. Dans cette étude, nous allons suivre la disparition des protons vinyliques et l'apparition des protons caractéristiques de la fonction époxyde terminale. Il est aisé de suivre les protons vinyliques et les protons de la fonction époxyde terminale car ils ne sont pas perturbés par les protons aliphatiques. Pour une lecture plus aisée, nous ne tiendrons pas compte des protons correspondant au *m*-CPBA et autres agents oxydants.

### Agents oxydants de la double liaison terminale :

Des agents oxydants peracides tels que l'acide *m*-chloroperoxybenzoïque (*m*-CPBA), l'hexahydrate monoperoxyphthalate magnésium, l'urée-péroxyde d'hydrogène (UPH) et d'autres peracides ont été utilisés pour oxyder les composés oléfiniques [28], [91]–[98]. En effet, *Cooper et al.*, (1990) ont utilisé l'urée-péroxyde d'hydrogène (UPH) comme alternative à l'oxydation au peroxyde d'hydrogène pour oxyder en fonction époxyde les doubles liaisons terminales de l'oct-1-ène et de l'isopropenylbenzène. L'acide undécylénique et certains de ses dérivés ont déjà aussi été époxydés. Ainsi, *White et al.*, (2013) ont époxydé l'acide undécylénique et le triundécénoate de glycérol à l'aide du peracide acétique à 40°C pendant 12h pour la synthèse et l'étude des propriétés d'un nouveau thermoplastique polyester hydroxylé [92]. *Cravotto et al.*, (2010) ont quant à eux époxydé l'acide undécylénique avec l'agent oxydant *m*-CPBA à température ambiante pendant 4h. Avec l'agent oxydant *m*-CPBA, *Yao et Wu* (1994) ont époxydé la double liaison terminale d'un dérivé de l'acide undécylénique lors de la synthèse totale du (10*ξ*,15*R*,16*S*,19*S*,20*S*,34*R*)-Corossoline [28], [51]. *Lie Ken Jie et Pasha* (1998) ont utilisé le peroxymonosulfate de potassium en présence de trifluoroacétone ou de méthyl pyruvate comme alternative au *m*-CPBA pour époxyder le ricinoléate de méthyle [98].

Nous avons effectué une étude préalable d'oxydation de la double liaison terminale de l'acide undécylénique et du monoundécénoate de glycérol à température ambiante à l'aide des agents oxydants *m*-CPBA, peracide acétique et l'eau oxygénée couplée à 30% (v/v)/acide formique. Ce screening a permis de montrer que seul l'agent oxydant *m*-CPBA permet d'époxyder la double liaison terminale à la température ambiante (25°C).

#### III.2.1. Etude de l'époxydation du monoundécénoate de glycérol par le *m*-CPBA par RMN du proton

Selon la procédure décrite par *Cravotto et al.*, (2010) [91], nous étudions l'époxydation du monoundécénoate de glycérol (MUG) par le *m*-CPBA en réacteur batch sous agitation mécanique (250 rpm) avec et sans solvant à température inférieure à 30°C pendant 5 heures de réaction (Figure III-8).

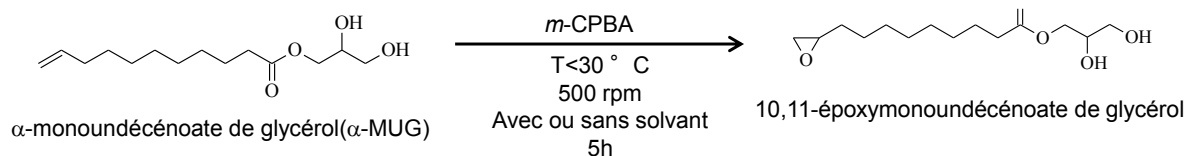


Figure III-8 : Réaction d'époxydation du monoundécénoate de glycérol.

A la fin de la réaction, une étape laborieuse de destruction des fonctions peroxydes résiduels par addition du thiosulfite de sodium est nécessaire. Le risque dû à l'exothermicité de cette étape nécessite de maintenir le milieu réactionnel à 0°C.

Le Tableau III-1 regroupe les différentes concentrations en *m*-CPBA.

Rapport molaire MUG/ <i>m</i> -CPBA	1 : 1	1 : 1,1	1 : 1,6
-------------------------------------	-------	---------	---------

**Tableau III-1 : Nombre d'équivalent en *m*-CPBA.**

Le suivi de l'évolution de la réaction d'époxydation du MUG en MUGE est effectué par analyse RMN du proton après 5 heures de réaction.

#### **La conversion :**

La conversion du monoundécénoate de glycérol sera calculée à partir de l'intégration du proton vinylique du CH entre 5,72 ppm et 5,89 ppm en position 10'' de la double liaison terminale et de l'intégration d'un proton du CH<sub>2</sub> entre 2,43 ppm et 2,49 ppm. L'intégrale du proton du CH en position 10'' est notée *Xa* et l'intégrale du proton en position 2 est notée *Xb* qui correspond à deux protons. D'où l'équation III-1.

$$\text{Conversion (C) (\%)} = 100 - \left( \frac{Xa}{Xb} * 100 \right) \quad \text{équation III-1}$$

#### **Le rendement global :**

Nous allons calculer le rendement global en MUGE. Il est calculé à partir de *Xb* et de *Xi* l'intégrale du proton en position 11

*Xi* correspond à l'intégration des deux protons entre 2,25 ppm et 2,40 ppm du CH<sub>2</sub> en position 2 propre au MUGE. D'où l'équation III-2.

$$\text{Rendement global (R) (\%)} = \frac{Xi}{Xb} \times 100 \quad \text{équation III-2}$$

#### **La sélectivité globale :**

La sélectivité globale (S) en MUGE est calculée en divisant le rendement global (R) par la conversion du MUG.

$$\text{Sélectivité globale (S) (\%)} = \frac{R}{C} \times 100 \quad \text{équation III-3}$$

Du fait des réactions de transfert d'acyle possibles entre l' $\alpha$ -MUG et le  $\beta$ -MUG (voir chapitre II), entre l' $\alpha$ -MUGE et le  $\beta$ -MUGE et peut être entre MUGE et MUG, il est difficile de déterminer le rendement de chaque isomère du MUGE dans le mélange réactionnel.

Dans la suite du travail, nous allons étudier la réaction d'oxydation MUG en MUGE en suivant la conversion du MUG, le rendement global et la sélectivité globale.

#### **III.2.1.1. Rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1**

La Figure III-9 montre le spectre RMN du proton du milieu réactionnel après 5h de réaction. La présence des protons vinyliques caractéristiques de la double liaison terminale du MUG entre 4,88 et 5,05

ppm pour les deux protons du CH<sub>2</sub> en position H<sub>11''</sub> et entre 5,72 – 5,89 ppm pour le proton du CH en position H<sub>10''</sub> montre que la réaction n'est pas totale. Les protons de la fonction époxyde du MUGE résonnent sous la forme d'un multiplet entre 2,85 et 2,95 ppm pour le CH en position H<sub>10</sub>, de triplet pour un des protons du CH<sub>2</sub> en H<sub>11</sub> (2,71 - 2,77 ppm) et de doublet de doublet pour un des protons du CH<sub>2</sub> en H<sub>11</sub> (2,43 - 2,49 ppm). Le spectre montre que le rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1 permet de convertir partiellement le MUG en MUGE. A l'aide des équations III-1, III-2 et III-3, le rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1 permet d'obtenir une conversion du monoundécénoate de glycérol de 68,71%, un rendement global en MUGE de 55.56% et une sélectivité en MUGE de 80,86%.

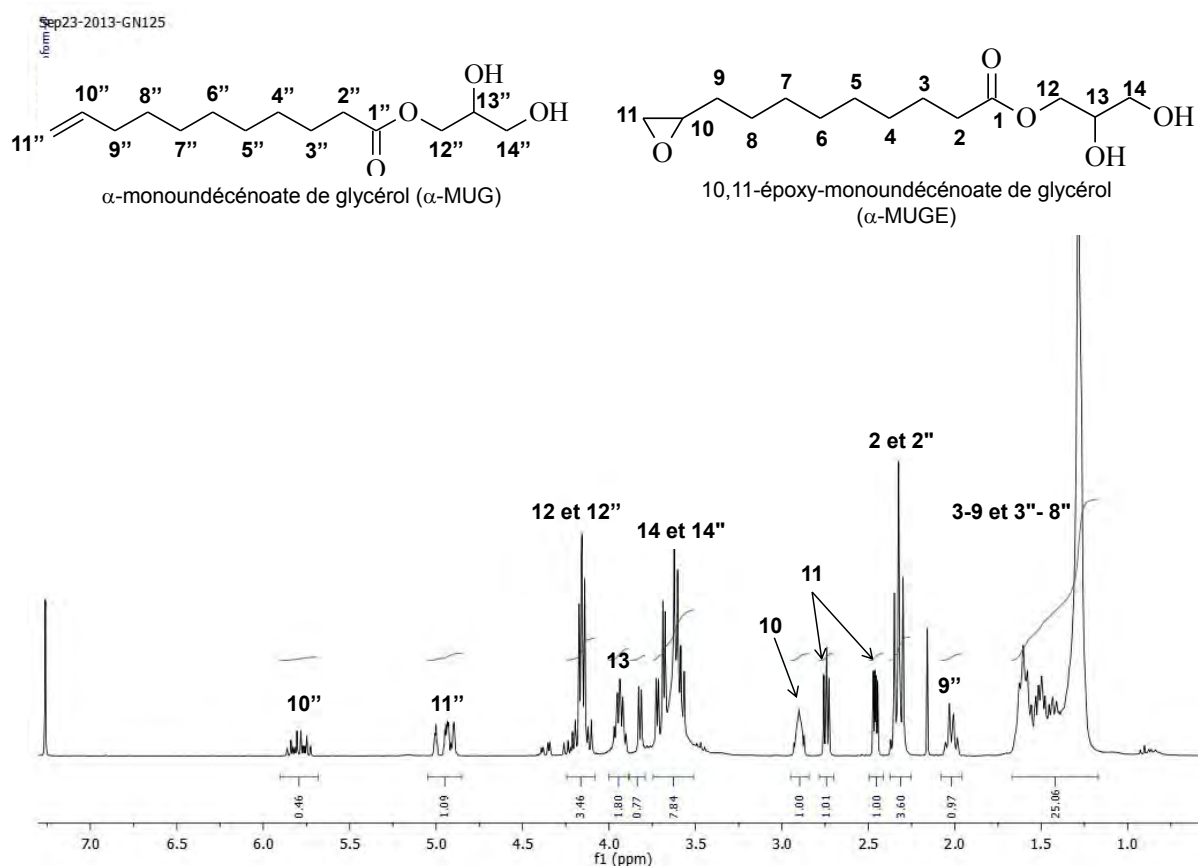


Figure III-9 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du milieu réactionnel final obtenu dans les conditions expérimentales de la réaction d'époxydation avec un rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1.

### III.2.1.2. Rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1,1

La Figure III-10 montre le spectre RMN du proton du milieu réactionnel après 5h de réaction. Sur ce spectre, nous constatons comme précédemment que la réaction n'est pas totale. En effet, nous retrouvons les protons caractéristiques de la double liaison terminale du MUG qui sortent entre 4,88 et 5,05 ppm pour les deux protons du CH<sub>2</sub> en 11'', et entre 5,72 ppm et 5,89 ppm pour le proton du CH en 10''. Nous identifions aussi les protons du MUGE qui apparaissent entre 2,43 ppm et 2,49 ppm et entre 2,71 ppm et 2,77 ppm pour les deux protons du CH<sub>2</sub> en position 11. Le proton du CH en position 10 quant à lui sort entre 2,85 ppm et 2,95 ppm. Toujours à l'aide des équations précédentes, le rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1,1

permet de mieux convertir le monoundécénoate de glycérol de 81,57%. Le MUGE est obtenu avec une très bonne sélectivité globale de 99,44% et un excellent rendement global de 81,11%.

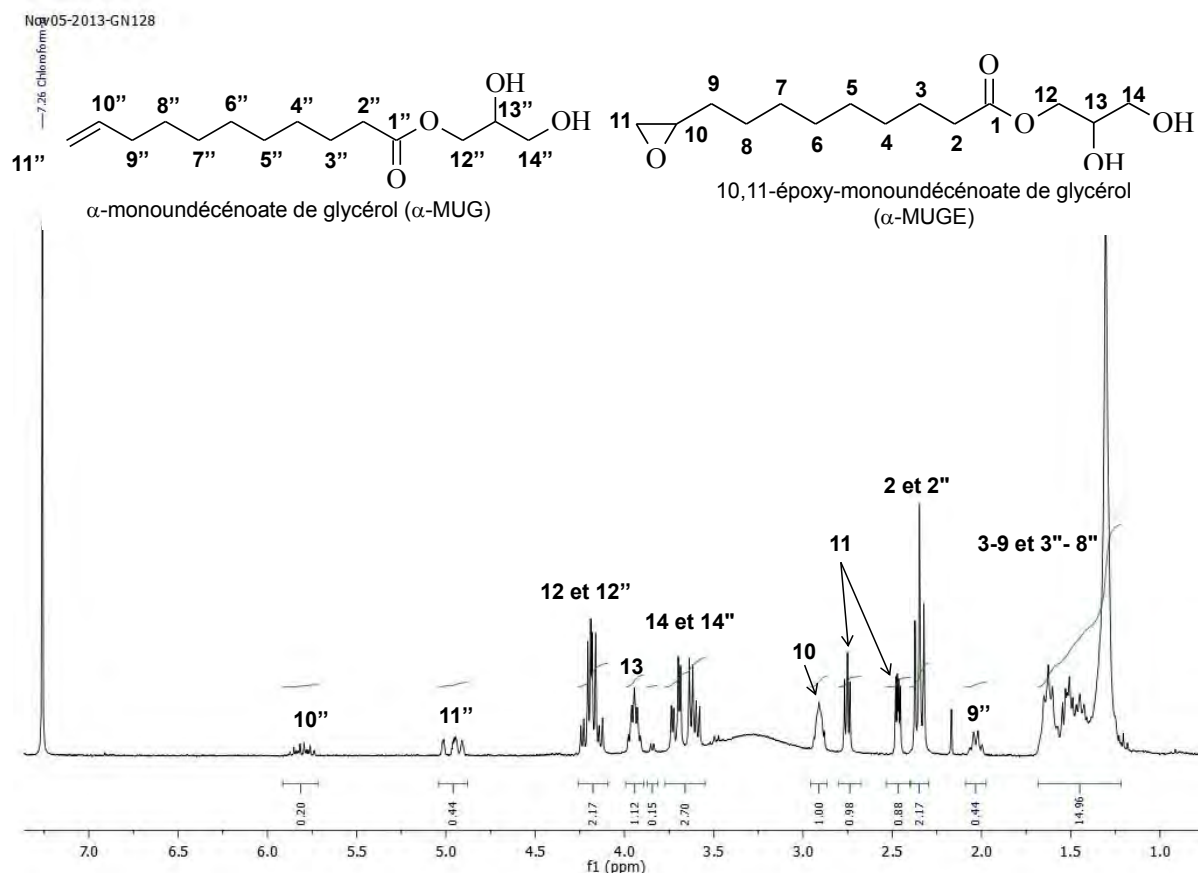


Figure III-10 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du milieu réactionnel final obtenu dans les conditions expérimentales de la réaction d'époxydation avec un rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1,1.

### III.2.1.3. Rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1,6

La Figure III-11 montre le spectre RMN du proton du milieu réactionnel après 5h de réaction. Le proton vinylique du CH du MUG en position n'apparaît pas sur le spectre. De ce fait, pour le calcul de la conversion (équation III-1) nous utiliserons l'intégration des deux protons du  $\text{CH}_2$  en position 11' du MUG. La réaction n'étant pas totale, nous obtenons une conversion en MUG de 95,22%. Nous identifions les protons caractéristiques de la fonction époxyde du MUGE comme précédemment. De ce fait, le rendement et la sélectivité globaux sont respectivement de 76,35% et de 81,18%.

Le rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1,6 en équivalent molaire permet de convertir à 95,22% le monoundécénoate de glycérol en 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol avec un rendement et une sélectivité globaux inférieurs au rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1,1.

Ainsi, nous utiliserons le rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1,1 en équivalent molaire pour effectuer la réaction l'époxydation du MUG en MUGE.



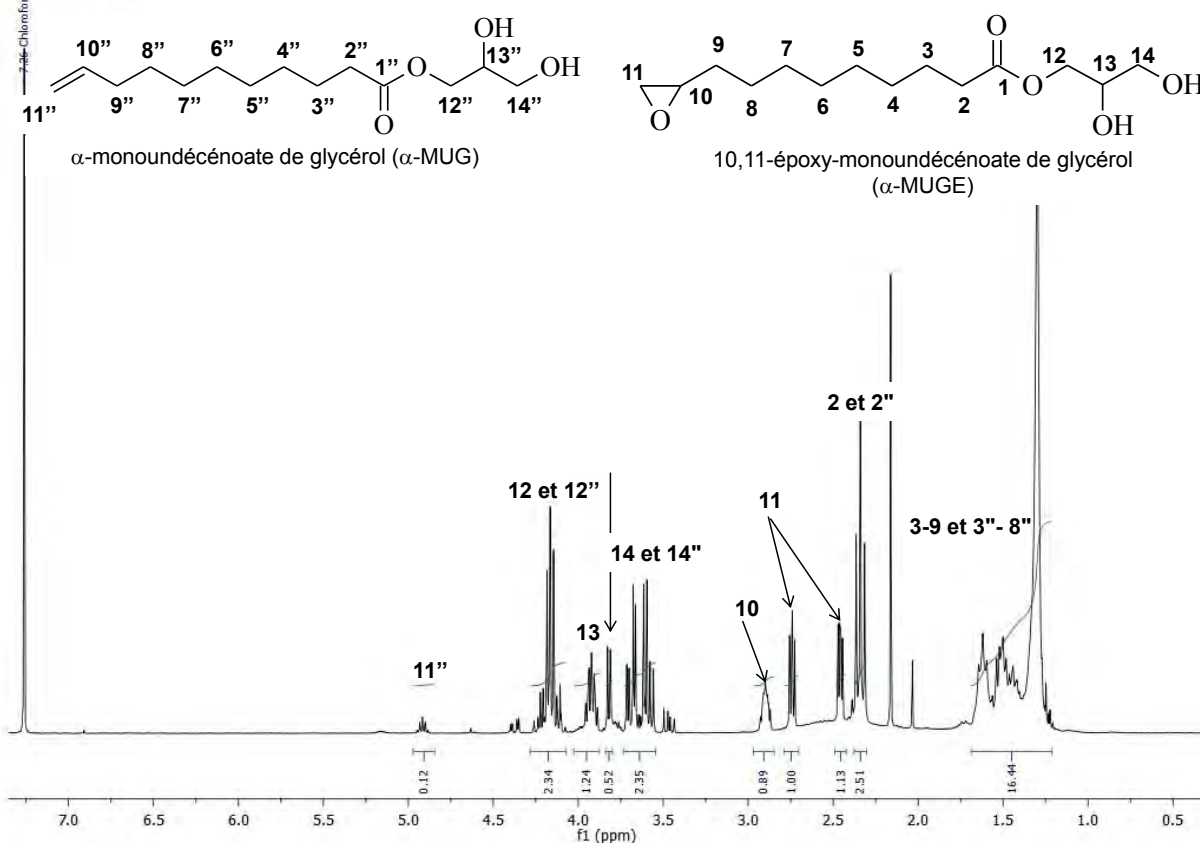


Figure III-11 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du milieu réactionnel final obtenu dans les conditions expérimentales de la réaction d'époxydation avec un rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1,6.

La Figure III-12 permet de visualiser l'influence de la concentration en *m*-CPBA simultanément sur la conversion, le rendement et la sélectivité. Il apparaît qu'aux ratios molaires MUG/*m*-CPBA : 1/1 et MUG/*m*-CPBA : 1/1,1, la sélectivité et le rendement évoluent de façon similaire. Pour le ratio molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1,1, leurs valeurs sont très élevées. La sélectivité est de 99% et le rendement de 81%. Pour le ratio MUG/*m*-CPBA : 1/1,6, la sélectivité chute à 80% et le rendement baisse légèrement à 76%. En somme, le rapport molaire MUG/*m*-CPBA : 1/1,1 permet d'atteindre le rendement et la sélectivité en MUGE optimums respectivement de 81% et de 99%. Nous constatons que le nombre d'équivalent en *m*-CPBA a une forte influence sur la conversion du MUG, le rendement et la sélectivité en MUGE. Nous suggérons le ratio MUG/*m*-CPBA : 1/1,1 pour réaliser la synthèse du MUGE.

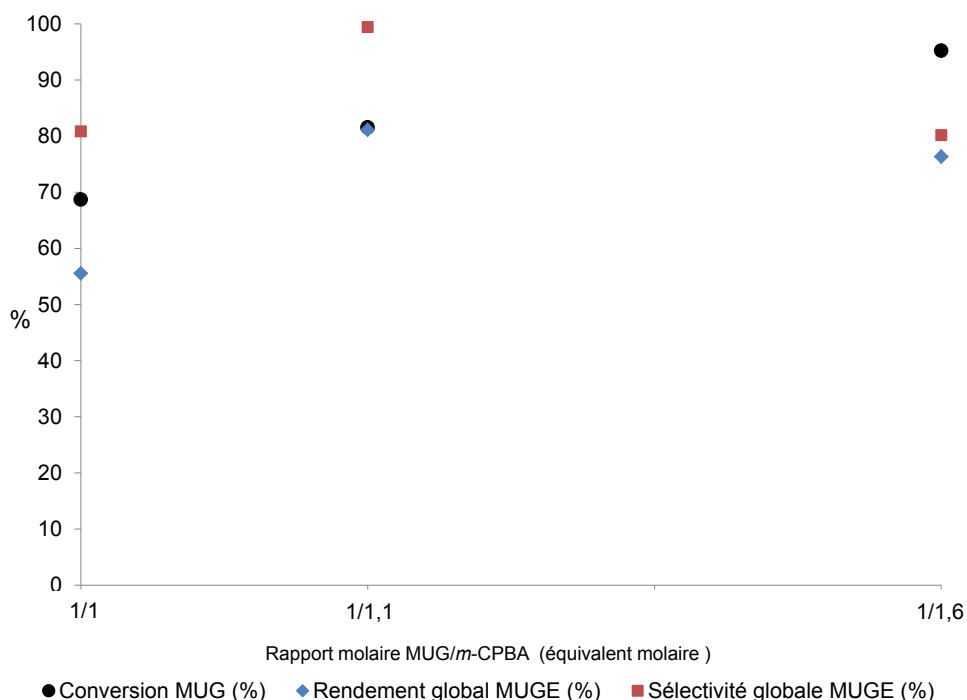


Figure III-12 : Conversion du MUG, rendement global en MUGE et sélectivité en fonction du rapport molaire MUG/*m*-CPBA.

### III.2.2. Epoxydation du monoundécénoate de glycérol par le peroxymonosulfate de potassium

Les peracides tels que le *m*-CPBA présentent l'inconvénient d'être sensibles aux chocs et provoquent des réactions exothermiques pouvant entraîner des explosions. Pour pallier à ce problème, *Lie Ken Jie et Pasha* (1998) ont montré que l'époxydation du ricinoléate de méthyle par le peroxymonosulfate de potassium est moins dangereuse et permet d'obtenir l'époxyde correspondant avec un rendement supérieur à 90% et d'éviter l'étape de purification du produit par chromatographie sur gel silice pour éliminer le coproduit (acide méta-chlorobenzoïque) et obtenir le MUGE pur [98]. De ce fait, nous avons réalisé l'époxydation du MUG par le peroxymonosulfate de potassium (système Na<sub>2</sub>EDTA aqueux/1,1,1-trifluoroacétone/Oxone/NaHCO<sub>3</sub>) en suivant les conditions opératoires décrites par *Lie Ken Jie et Pasha*, (1998) [98]. La Figure II-13 montre le spectre RMN du proton dans du chloroforme deutéré du milieu réactionnel après 5 h de réaction. Nous pouvons remarquer que le peroxymonosulfate de potassium ne convertit pas totalement le MUG en MUGE. Il convertit le MUG à 80%. Cette conversion est calculée à l'aide de l'équation III-1 en intégrant le proton vinylique entre 5,72 – 5,89 ppm du CH en position 10'' et les protons en position 2 du CH<sub>2</sub>. Il est impossible de déterminer le rendement et la sélectivité en MUGE car les déplacements chimiques du peroxymonosulfate de potassium altèrent l'intégration des protons caractéristique du MUGE. A la suite d'un traitement post-réactionnel identique des agents oxydants (le peroxymonosulfate de potassium et *m*-CPBA), le produit n'est pas pur. De ce fait, ces conditions opératoires demandent un traitement supplémentaire pour obtenir le MUGE pur.

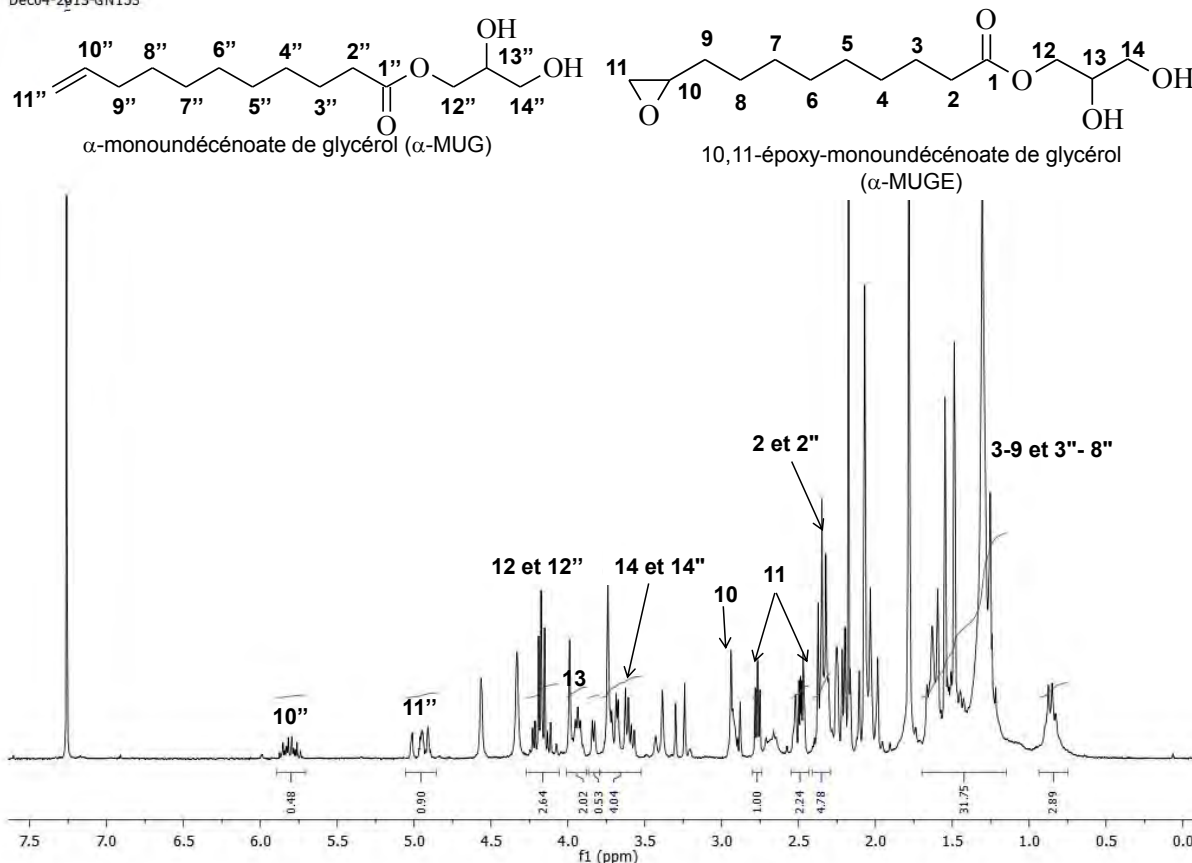


Figure III-13 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  de l'époxydation du MUG par le système  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  aqueux/ $1,1,1$ -trifluoroacétone/Oxone/ $\text{NaHCO}_3$  après 5h de réaction.

En somme, ces deux agents oxydants contribuent à la conversion du MUG en MUGE dans le milieu réactionnel. Les agents oxydants *m*-CPBA et le peroxymonosulfate de potassium sont efficaces pour l'époxydation de la double liaison terminale des esters de l'acide undécylénique et de glycérol. Nous remarquons que le peroxymonosulfate de potassium nécessite davantage de traitements post-réactionnels laborieux que celui employé pour le milieu réactionnel issu de l'agent oxydant *m*-CPBA. L'agent oxydant *m*-CPBA est retenu pour réaliser la réaction d'époxydation du monoundécénoate de diglycérol (MUDG) dans la suite des travaux.

### III.2.3. Epoxydation du monoundécénoate de diglycérol (MUDG) par le *m*-CPBA

Les conditions optimales d'époxydation de la double liaison du MUG par l'agent oxydant *m*-CPBA ont été utilisées pour réaliser l'époxydation de la double liaison terminale du monoundécénoate de diglycérol (MUDG). Nous avons fait réagir le MUDG et le *m*-CPBA avec un ratio molaire MUDG/*m*-CPBA : 1/1,1 à température ambiante sous agitation magnétique pendant 5h. Le milieu réactionnel est ensuite analysé par RMN du proton, du carbone 13 et du DEPT-135. Dans ce travail, nous allons suivre la disparition des protons vinyliques et l'apparition des protons caractéristiques de la fonction époxyde terminale. Pour la fonction époxyde, nous suivrons l'apparition du proton du  $\text{CH}_2$  en position 11 dont le déplacement chimique est entre 2,43 ppm et 2,49 ppm. Il est aisé de suivre les protons vinyliques et les protons de la fonction

époxyde terminale car ils ne sont pas perturbés par les protons aliphatiques. Pour une lecture plus aisée, nous ne tiendrons pas compte des protons correspondant au *m*-CPBA et autres agents oxydants.

La Figure III-14 montre le spectre RMN du proton de la réaction d'époxydation du MUDG en 10,11-époxy-monoundécénoate de diglycérol (MUDGE). Nous identifions les protons caractéristiques de la fonction époxyde respectivement entre 2,40 ppm et 2,50 ppm du H<sub>11</sub>, entre 2,68 ppm et 2,77 ppm pour le triplet du H<sub>11</sub> et le multiplet entre 2,84 ppm et 2,94 ppm pour le proton 10. Les protons de la tête diglycérol donnent un multiplet entre 3,3 ppm et 4,50 ppm. La présence des protons vinyliques entre 4,88 ppm et 5,04 ppm du CH<sub>2</sub> en position 11' montre la réaction n'est pas totale. A l'aide des équations III-1, III-2 et III-3, nous avons obtenu une conversion du MUDG de 84%, le rendement et la sélectivité sont respectivement de 57% et une sélectivité de 67%.

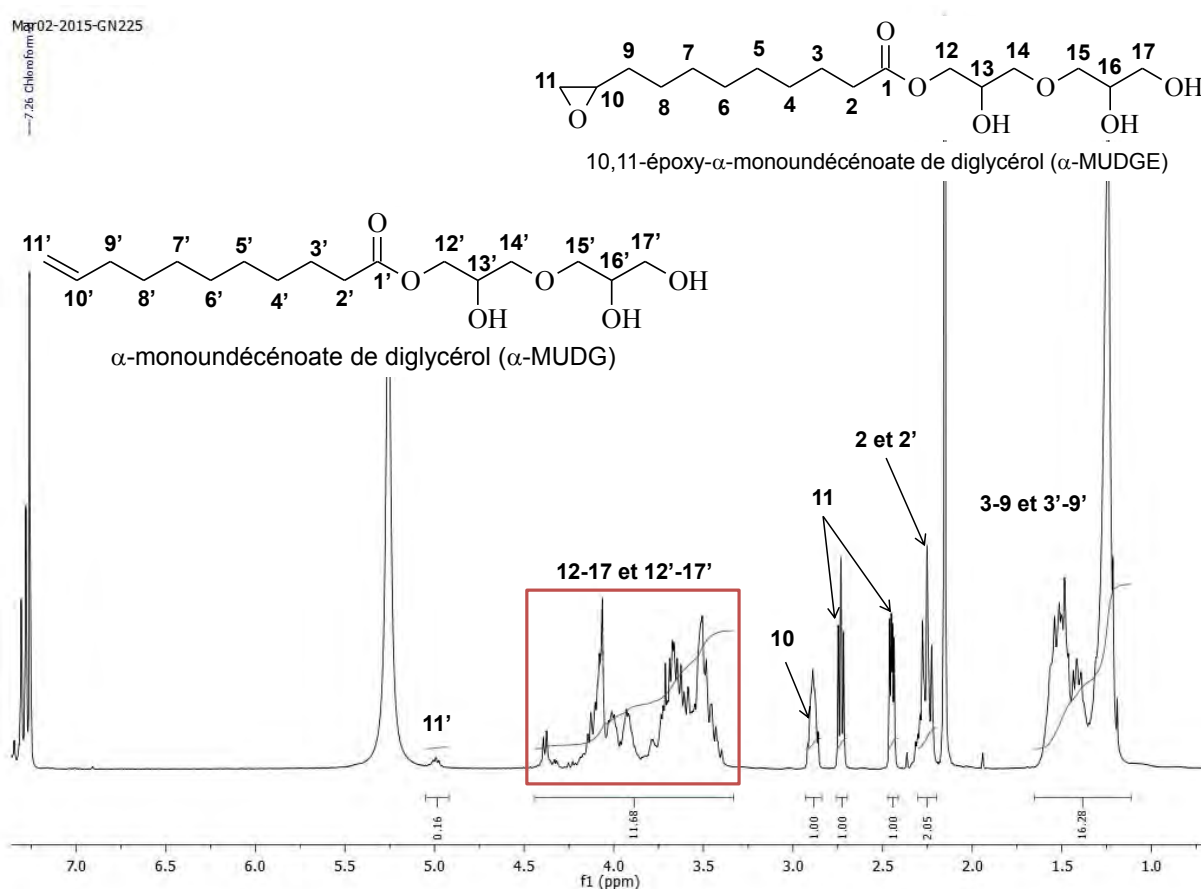


Figure III-14 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du 10,11-époxy-monoundécénoate de diglycérol (MUDGE) dans du chloroforme deutéré.

La RMN du carbone 13 et celle du DEPT-135 montrent que nous avons époxydé le MUDG en MUDGE (Figure III-15). Nous observons bien l'apparition des déplacements chimiques des carbones de la fonction époxyde à 47,09 ppm pour le carbone du CH<sub>2</sub> en position 11 et 52,46 ppm pour le carbone du CH en position 10. Les déplacements chimiques des carbones de la tête diglycérol entre 63,90 ppm et 72,67 ppm sont identifiés. Les déplacements chimiques des carbones des CH<sub>2</sub> de la chaîne undécylénique entre 24,96 ppm et 34,88 ppm et le carbone du carbonyle de la fonction ester à 175,73 ppm sont identifiés.

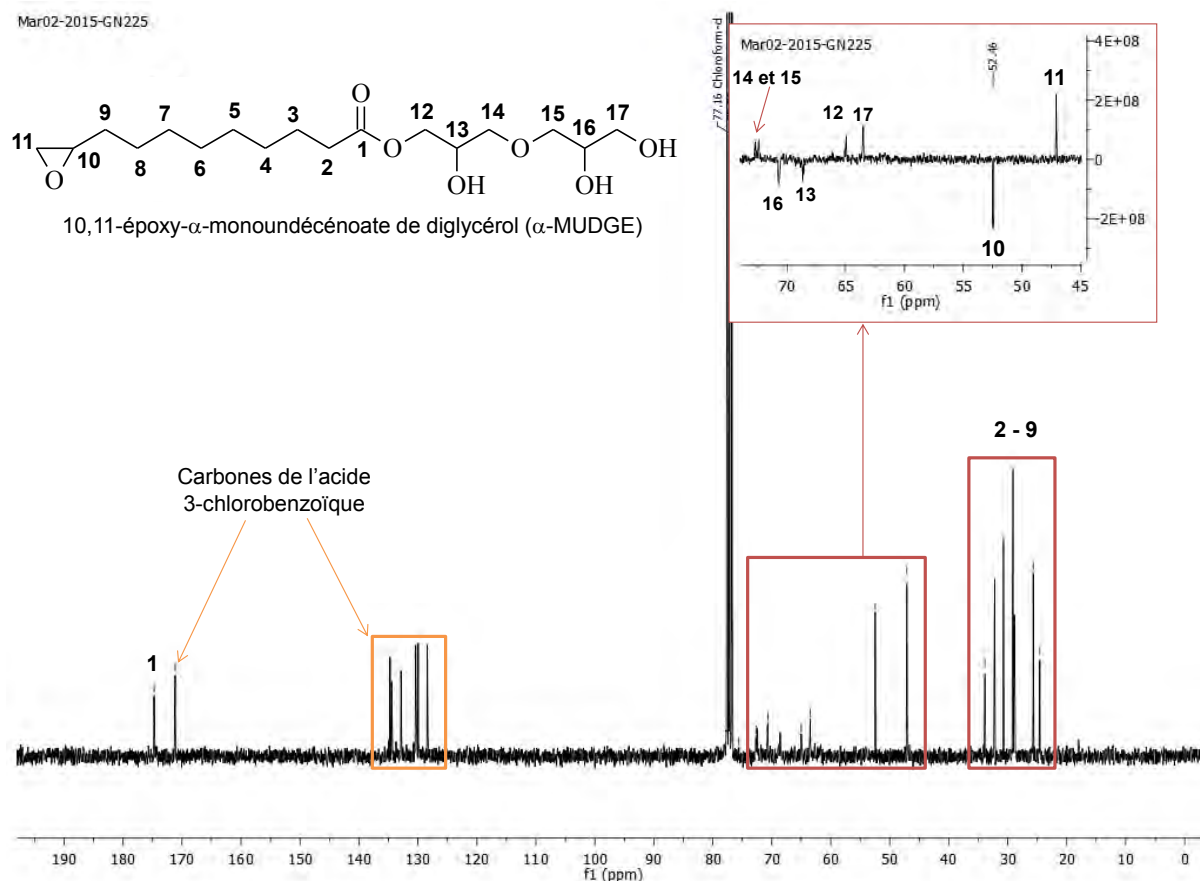


Figure III-15 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  et DEPT-135 du 10,11-époxy-monoundécénoate de diglycérol (MUDGE) dans du chloroforme deutéré.

### III.3. Hydroxylation de la double liaison vinylique

Pour réaliser l'hydroxylation ou la dihydroxylation des molécules monoundécénoate de glycérol (MUG) et acide undécylénique (AU), nous avons utilisé les conditions opératoires décrites dans la littérature [97]. En effet, Salimon et Salih (2009) [97], préconisent de mener la réaction d'hydroxylation dans le système eau oxygénée/acide formique à 70°C pendant 2 à 5h de réaction. Ces auteurs réalisent la transformation de la double liaison de l'acide oléique en fonction époxyde avec un rendement élevé de 91%. Ce protocole opératoire est utilisé pour étudier l'oxydation du monoundécénoate de glycérol et de l'acide undécylénique (AU) respectivement en MUGE et en acide 10,11-époxyundécylénique (AUE).

Comme précédemment, nous allons utiliser la RMN du proton pour suivre la disparition des protons vinyliques (les deux protons du  $\text{CH}_2$  entre 4,88 – 5,05 ppm en position 11 et le CH en position 10 entre 5,72 – 5,89 ppm pour) et l'apparition des protons caractéristiques des protons des carbones portant les fonctions hydroxyles entre 3,2 ppm et 4,4 ppm. Les protons époxydes du MUGE ont déjà été identifiés. Ils apparaissent entre 2,43 ppm et 2,95 ppm.

### III.3.1. Synthèse du 10,11-dihydroxyundécylénique (AUDiol)

Les études préalables réalisées sur l'acide undécylénique dans ces conditions ont montré que l'oxydation de l'acide undécylénique avec le couple eau oxygénée/acide formique conduit à l'acide 10,11-dihydroxyundécylénique (AUDiol). La Figure III-16 présente le spectre RMN du proton du milieu réactionnel après 3 heures de réaction. Le spectre montre une diminution de l'intensité des protons vinyliques et l'apparition d'un multiplet entre 3,2 ppm et 4,4 ppm. Ce multiplet montre que la double liaison terminale de l'AU a été convertie en AUDiol. Ces protons dihydroxyles de l'AUDiol ont déjà été identifiés par *Riedl et al.*, (1998) [99] lors de l'hydroxylation d'une résine fonctionnalisée undécylénique par le Dibal-H dans du toluène à 0°C pendant 6h. Sur le spectre, il n'y a pas de protons caractéristiques de la fonction époxyde.

Pour les calculs de la conversion de l'AU et du rendement, nous avons considéré les protons vinyliques en position 11'' entre 4,88 ppm et 5,04 ppm, les protons entre 3,20 ppm et 4,40 ppm caractéristiques des protons des carbones portant la fonction diol et l'intégration des deux protons entre 2,25 ppm et 2,40 ppm du CH<sub>2</sub> en position 2.

Nous avons une conversion de l'AU de 93% (équation III-1). L'acide 10,11-dihydroxyundécylénique est obtenu avec un rendement de 69% et une sélectivité de 75%.

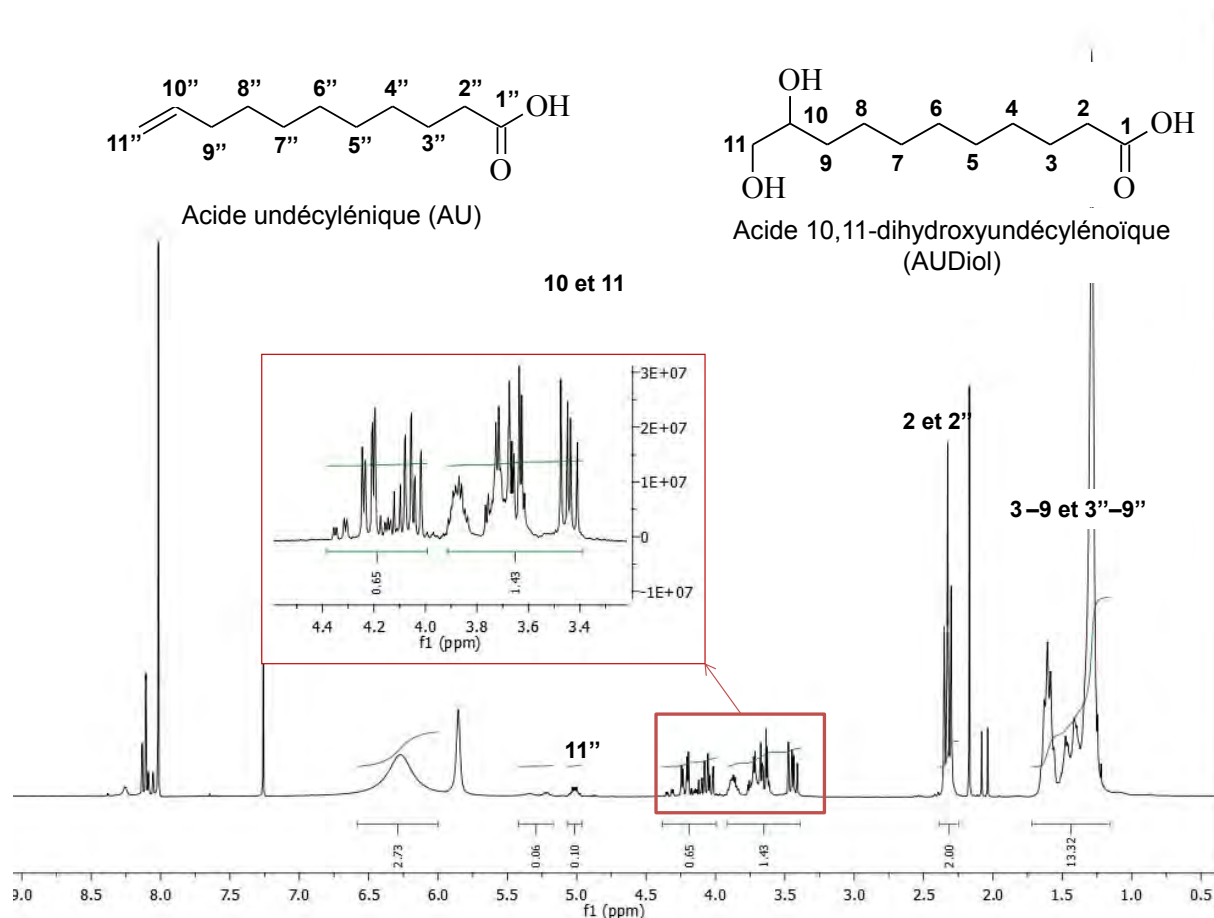


Figure III-16 : Analyse RMN <sup>1</sup>H du système oxygénée/acide formique après 3h de réaction.

L'agent oxydant  $H_2O_2$ /acide formique utilisé dans les conditions décrites par Salimon et Salih (2009) ne permet pas d'époxyder la double liaison vinylique de l'acide undécylénique mais permet de le dihydroxyler directement. De ce fait, ces conditions opératoires sont utilisées pour dihydroxyler la double liaison vinylique du MUG.

### III.3.2. Synthèse du 10,11-dihydroxymonoundécénoate de glycérol (MUGDiol)

La Figure III-17 montre le milieu réactionnel après 3 heures de réaction. Nous constatons une diminution importante de l'aire des deux protons entre 4,88 ppm et 5,05 ppm du  $CH_2$  en position 11'' du MUG. Le multiplet entre 3,4 ppm et 4,6 ppm correspond au déplacement chimique des protons de la tête glycérol du MUG. Donc, nous avons bien hydroxylé le MUG en 10,11-dihydroxymonoundécénoate de glycérol (MUGDiol) avec une conversion de 70,54% en MUG. Le rendement du MUGDiol est de 43,65% et une sélectivité de 61,88%. Il n'y a pas de présence des protons caractéristiques à la fonction époxyde. Lorsque la réaction est effectuée à température inférieure ou égale à 30°C, il n'y a pas conversion de la double liaison terminale undécylénique en fonction hydroxyle.

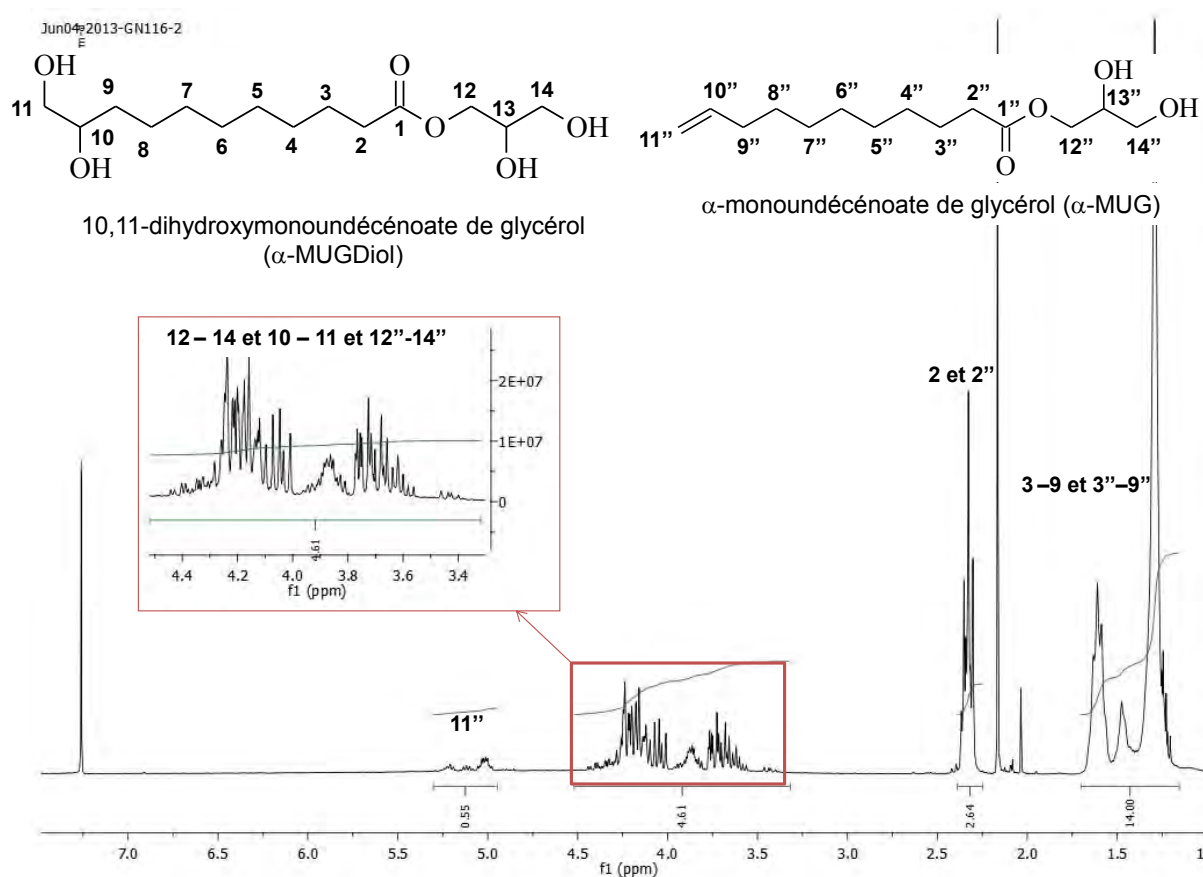


Figure III-17 : Analyse RMN  $^1H$  du MUGDiol obtenu par le système eau oxygénée/acide formique.

Nous avons mis au point un protocole qui permet de dihydroxyler directement la double liaison vinylique de l'ester de glycérol d'acide undécylénique et d'engendrer une nouvelle molécule bolaamphiphile simple avec une tête carboxyester glycérol et une queue portant un hydroxyle en  $\omega$  ( $\omega$ -hydroxy) et un hydroxyle en  $\beta$  ( $\beta$ -hydroxyle).

### III.4. Synthèse et caractérisation des bolaamphiphiles complexes

Les bolaamphiphiles complexes relèvent des molécules bolaformes obtenues par ouverture de la fonction époxyde par des réactifs nucléophiles. Deux molécules nucléophiles à savoir l'éthanolamine et la diaminobutane sont utilisées pour engendrer les molécules bolaamphiphiles complexes avec le MUGE par simple réaction de condensation [100]. Une des préoccupations de cette étude est relative à la régiosélectivité attendue susceptible de former soit deux isomères, soit une seule forme d'hydroxy-alkyl selon que l'ouverture du cycle époxyde se fait en position 10 plus moins encombrée ou en position 11 moins encombrée du 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE).

Dans cette étude, la réaction de condensation de l'éthanolamine sur le 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE) sera suivie par analyses RMN du proton, RMN de l'azote ( $^{15}\text{N}$ ), du HSBC et du HSBC.

#### III.4.1. Réaction de condensation de l'éthanolamine sur le 10,11-époxy-alpha-monoundécénoate de glycérol (MUGE)

##### III.4.1.1. Couplage azote-proton en $J^1$ (HSQC, $J = 100\text{Hz}$ )

La Figure III-18 montre le couplage azote-proton en  $J^1$  (HSQC). Ce couplage correspond aux protons liés directement à l'azote de la fonction amine. Il permet de différencier une amine primaire et secondaire d'une amine tertiaire. Nous voyons une seule tâche de couplage azote – proton  $J^1 = 92$  ppm entre l'azote à 115,93 ppm et le proton à 7,93 ppm qui donne un multiplet. Ce couplage azote – proton est le seul que nous observons. Il montre que la molécule présente dans le milieu réactionnel contient une fonction amine primaire ( $\text{NH}_2$ ) ou une fonction amine secondaire ( $\text{NH}$ ). Nous pouvons supposer que la molécule présente dans le milieu réactionnel est soit :

- Le 10-hydroxy-N-11-(éthanolamino)monoundécénoate de glycérol
- Le 11-hydroxy-N-10-(éthanolamino)monoundécénoate de glycérol



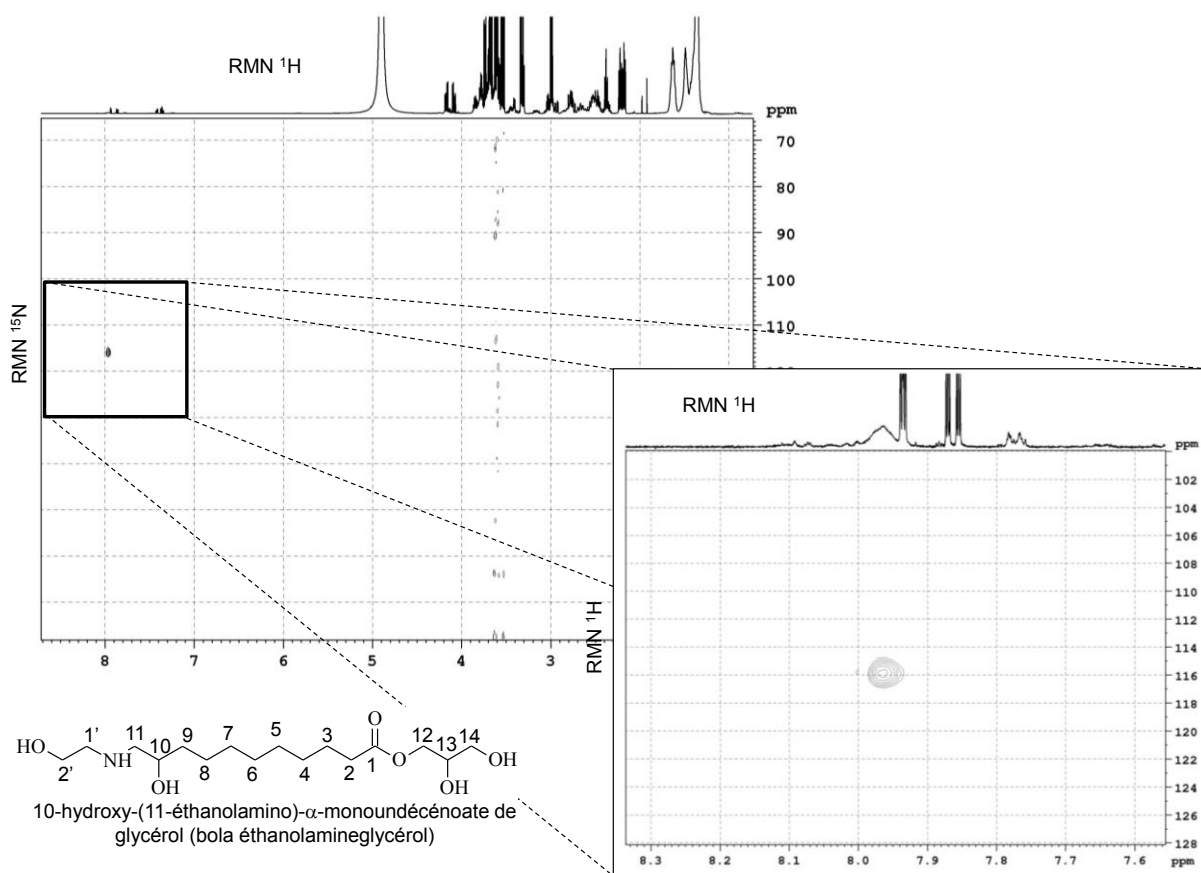


Figure III-18 : Couplage azote-proton en  $J^1$  (HSQC,  $J = 100\text{Hz}$ ).

#### III.4.1.2. Couplage azote-proton en $J^2$ (HMBC, $J = 10\text{Hz}$ )

De ce fait, nous avons réalisé HMBC qui correspond au couplage azote – proton  $J^2$ . Ce couplage permet de voir les protons des carbones voisins de l'azote à une distance de deux liaisons ( $J^2$ ).

La Figure III-19 montre le couplage azote – proton  $J^2$ . Nous constatons que l'azote identifié précédemment couple avec des protons portés par les carbones  $\text{CH}_2$  à 2,2 ppm, 3,3 ppm et avec des protons du multiplet entre 3,4 ppm et 4,4 ppm. Ce résultat montre que la fonction amine de l'éthanolamine a ouvert la fonction époxyde du MUGE. L'atome d'azote porté par la molécule couple avec des protons de deux  $\text{CH}_2$  différent de la même chaîne hydrocarbonée. L'azote du 11-hydroxy-10-(éthanolamino)monoundécénoate de glycérol ne couple pas avec des protons de deux  $\text{CH}_2$ . Par conséquent, la molécule synthétisée ici est le N-10-hydroxy-11-(éthanolamino)monoundécénoate de glycérol.

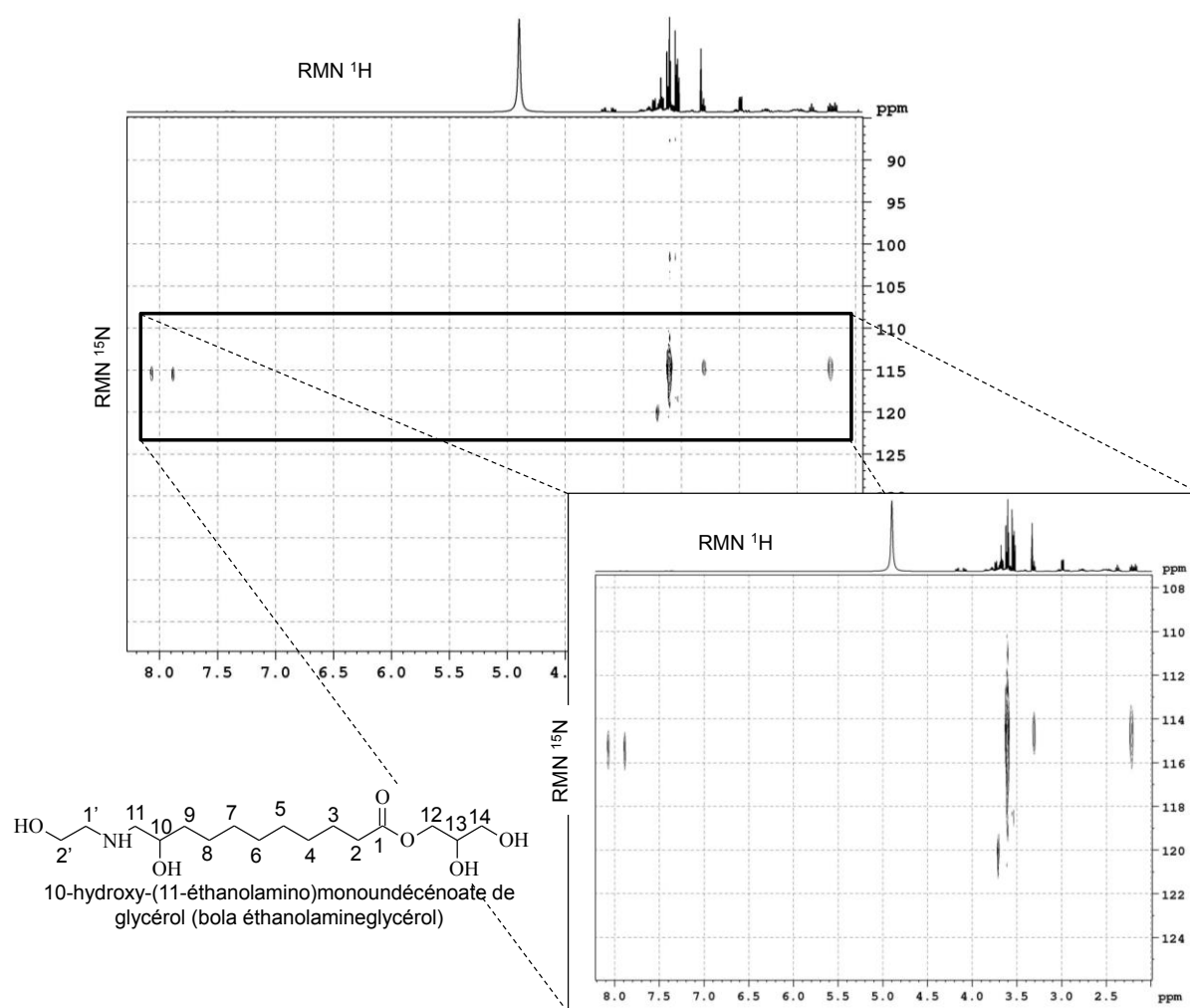


Figure III-19 : Couplage azote-proton en  $J^2$  (HMBC,  $J = 10\text{Hz}$ ).

### RMN du proton

La Figure III-20 montre le spectre RMN du proton du 10-hydroxy-11-(2-hydroxy-éthylamino)- $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol. En couplant les résultats obtenus à partir des couplages azote-proton en  $J^1$  et  $J^2$ , nous avons les protons caractéristiques du 10-hydroxy-11-(2-hydroxy-éthylamino)- $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol. En effet, le proton du NH a un déplacement chimique de 7,93 ppm, le déplacement chimique des deux protons du CH<sub>2</sub> en position 1' est à 2,2 ppm et le déplacement chimique des deux protons du CH<sub>2</sub> en position 11 est à 3,3 ppm. Les déplacements chimiques des cinq protons de la tête glycérol et le proton du CH en position 10 résonnent entre 3,4 ppm et 4,4 ppm.

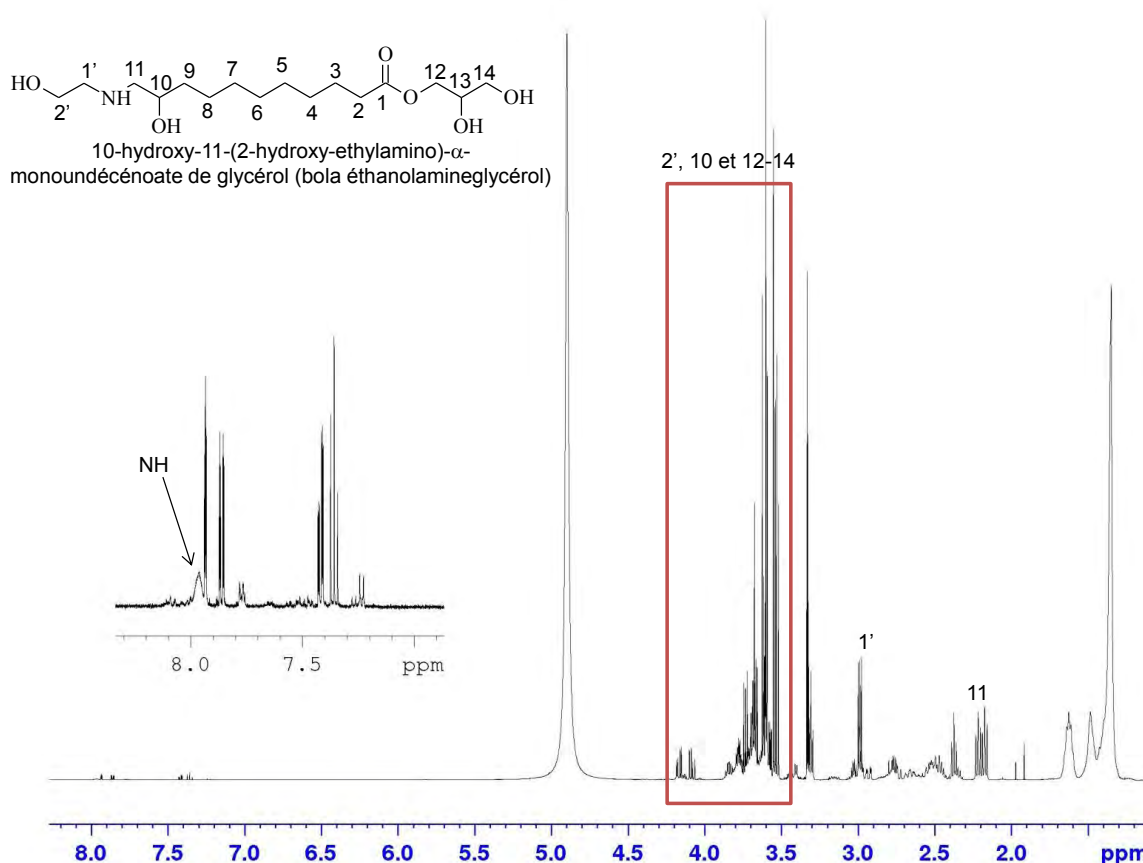


Figure III-20 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du 10-hydroxy-N-11-((2-hydroxyéthyl)amino)monoundécénoate de glycérol(bola éthanolamineglycérol).

Ce spectre du proton nous servira de référence pour caractériser rapidement la réaction de condensation entre la diaminobutane et le MUGE.

#### III.4.2. Réaction de condensation du diaminobutane sur le 10,11-époxy- $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol (MUGE)

Nous avons effectué la synthèse 10-hydroxy-N,N-11-(diaminobutan)monoundécénoate de glycérol (bola diaminobutaneglycérol) dans les mêmes conditions décrites précédemment. La Figure III-21 présente l'analyse RMN  $^1\text{H}$  obtenue après 5h de réaction. Le triplet entre 2 ppm et 2,2 ppm correspond aux deux protons du  $\text{CH}_2$  en position 11. Le multiplet à 2,8 ppm correspond aux quatre protons des deux  $\text{CH}_2$  aux positions 1' et 4'. Les déplacements chimiques entre 3,4 ppm et 4,2 ppm correspondent aux protons des  $\text{CH}_2$  de la tête glycérol. Comme précédé, la molécule obtenue est le bola diaminobutaneglycérol.

Ce résultat montre que nous avons la présence du 10-hydroxy-N,N-11-(diaminobutan)monoundécénoate de glycérol mais des analyses complémentaires telles que la RMN HMBC, la RMN HMQC, la RMN du COSY et la spectrométrie de masse permettront de confirmer la structure de la molécule synthétisée.

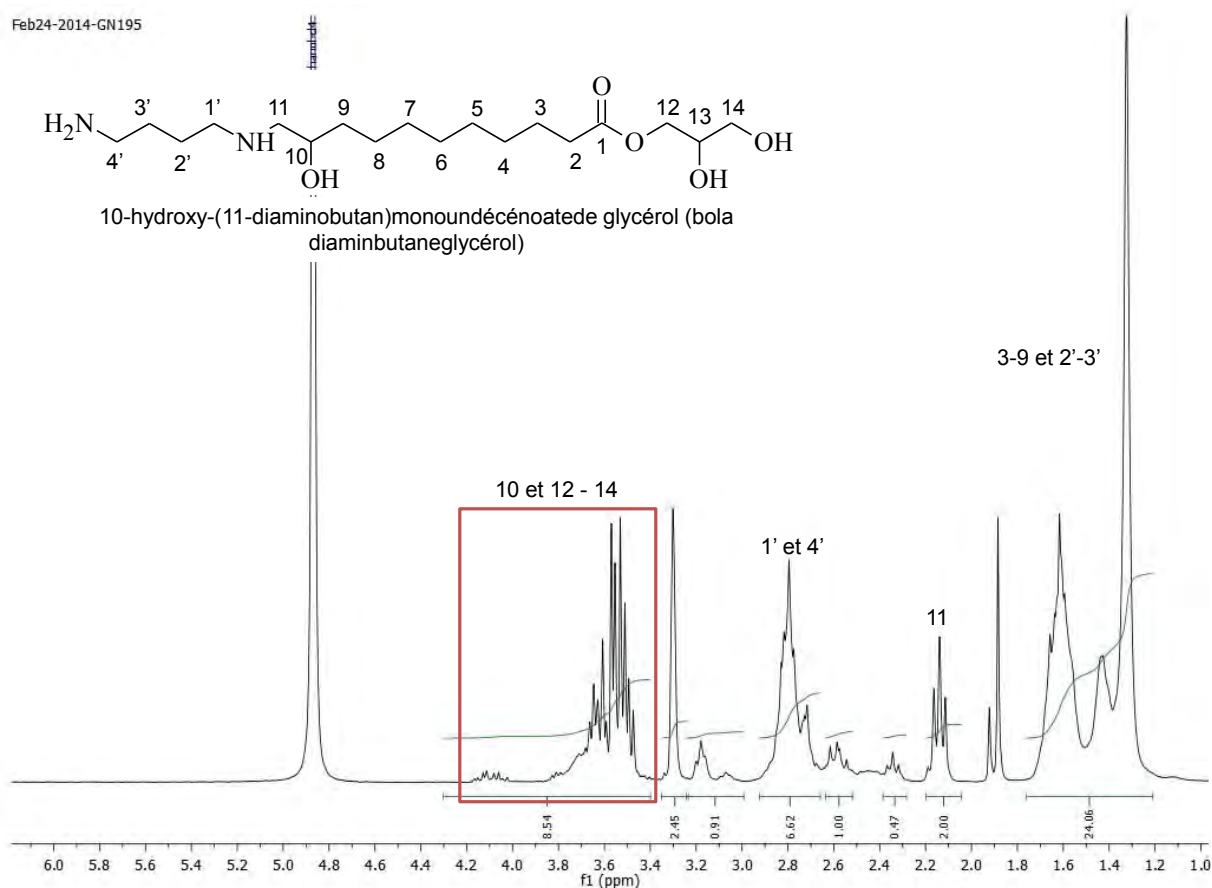


Figure III-21 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du N,N-11-(diaminobutan)-10-hydroxymonoundécénoate de glycérol (bola diaminobutaneglycérol).

### III.5. Conclusion

A partir de la première tête de série de molécules comportant une double liaison terminale, la synthèse de molécules plateformes à base d'époxyde a été mise au point. Cette plateforme donne l'opportunité de produire de nouvelles molécules à structures bolaamphiphiles modulées en fonction des nouvelles fonctionnalités créées par l'ouverture de la fonction époxyde.

La réaction d'époxydation de la double liaison vinylique du MUG et du MUDG par le *m*-CPBA ont permis d'engendrer deux nouvelles molécules à savoir le 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol et le 10,11-époxymonoundécénoate de diglycérol avec des rendements (RMN  $^1\text{H}$ ) respectifs de 81% et 57% et des sélectivités (RMN  $^1\text{H}$ ) de 99% et 67%. Un standard du 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE) a été obtenu pur à 95% (pureté CPG). C'est un mélange des deux régioisomères du MUGE (77% de  $\alpha$ -MUGE et 23% de  $\beta$ -MUGE). Ces molécules sont des nouvelles plateformes pour engendrer des nouvelles molécules. Ainsi lors de la réaction d'époxydation, qui est très sélective, il se produit un enrichissement en isomère  $\beta$  glycérolique. Ceci ouvre des perspectives en synthèse régiosélective, d'autant plus que la modulation de cette régiosélectivité pourrait avoir un impact, sur les propriétés physico-chimiques et par conséquent sur les applications potentielles de ces molécules, mais également sur les structures de molécules de génération suivantes synthétisées à partir de cette molécule plateforme.

L'agent oxydant eau oxygénée/acide formique à 70°C a permis de convertir le MUG directement en 10,11-dihydroxymonoundécénoate de glycérol avec un rendement de 44% et une sélectivité de 62%. Cette molécule est aussi une nouvelle molécule et constitue aussi une nouvelle plateforme de synthèse pour le chimiste. Ces trois nouvelles molécules (MUGE, MUDGE et MUGDiol) constituent la famille des molécules que nous appellerons molécules bolaamphiphiles simples. L'ouverture de la fonction époxyde par simple réaction de condensation avec des fonctions amines, respectivement de l'éthanolamine et de la diaminobutane ont permis de synthétiser de nouvelles molécules bolaamphiphiles complexes. Ces molécules ont été identifiées par RMN HSQC, HMBC et du proton. Le 10-hydroxy-N-11-((2-hydroxyéthyl)amino)monoundécénoate de glycérol(bola éthanolamineglycérol) a été obtenu avec une très bonne pureté.

Nous avons montré la possibilité d'ouvrir cet époxyde en diol, conduisant alors au 10,11-dihydroxymonoundécénoate de glycérol, molécules composées de deux têtes polaires hydroxylées reliées par une chaîne alkyle. Ainsi, nous avons engendré quatre nouvelles molécules bolaamphiphiles à partir du monoundécénoate de glycérol (MUG) et une nouvelle molécule MUDGE à partir du monoundécénoate de diglycérol (MUDG). Des études physico-chimiques seront effectuées sur la molécule 10-hydroxy-N-11-((2-hydroxyéthyl)amino)monoundécénoate de glycérol(bola éthanolamineglycérol) dans le chapitre IV pour identifier ses propriétés physico-chimiques.

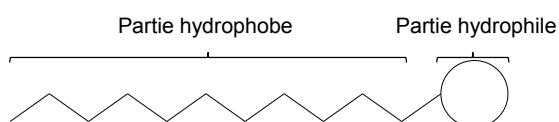
## **Chapitre IV. Etude physico-chimique des molécules amphiphiles et des molécules bolaamphiphiles**

## IV.1. Généralités

Le mot « amphiphile » est utilisé pour désigner une molécule qui possède des affinités pour deux milieux incompatibles [101]. Une molécule amphiphile (Figure IV-1) est ainsi formée de plusieurs groupes chimiques, dont certains se mélangent spontanément avec les molécules d'un des milieux, mais pas avec celles de l'autre, tandis que les autres groupes de la même molécule ont le comportement inverse. Dans la plupart des cas, l'un des milieux est l'eau ou une solution aqueuse, et l'autre est un liquide non polaire comme une huile. Les surfactifs sont des molécules amphiphiles. La partie hydrophobe des surfactifs est généralement une chaîne alkyle dont la longueur peut varier entre C8 et C18 selon le type de surfactif. Elle peut être ramifiée, contenir des noyaux aromatiques, des polyoxypropylènes, des perfluorates, des polysiloxanes... Une molécule amphiphile peut également contenir deux ou plusieurs chaînes hydrophobes. Suivant la nature et la longueur de la chaîne, les propriétés des surfactifs vont changer. La partie hydrophile peut être de différentes natures, ainsi suivant la nature de cette partie on peut classer les surfactifs en quatre catégories :

- Anioniques
- Cationiques
- Zwitterioniques
- Amphotères
- Non ioniques

Si des molécules amphiphiles sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont s'adsorber à l'interface air-liquide pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau tout en conservant leur partie hydrophile en solution. En conséquence, certaines molécules d'eau à l'interface vont être remplacées par des molécules amphiphiles à l'origine d'une diminution de la tension superficielle. Cette diminution facilite de nombreux phénomènes tels que la formation de mousse, d'émulsion, le mouillage d'une surface, etc. Plus généralement, la diminution de la tension superficielle favorise l'affinité de deux phases non miscibles et la dispersion de l'une dans l'autre. La propriété essentielle des molécules amphiphiles qui détermine leurs domaines d'application est le processus de micellisation ou d'auto-association qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification.



**Figure IV-1 : Schéma d'une molécule amphiphile.**

La concentration de l'émulsifiant est un paramètre important dans la formulation d'une émulsion. En règle générale, plus la concentration de l'émulsifiant augmente, mieux l'interface est couverte, plus la tension de surface diminue et plus l'émulsion aura tendance à être stable. La Figure IV-2 rend compte de l'influence de la concentration de l'émulsifiant sur la tension de surface et sur la couverture de l'interface. On introduit alors une Concentration d'Agrégation Critique (CAC) au-delà de laquelle, l'interface est entièrement couverte par des émulsifiants (sous forme de monomère).

Au-dessus de la CAC, l'interface est totalement recouverte et la tension de surface reste constante. L'interface ne présentant plus d'espaces libres, l'addition d'émulsifiants entraînera leur solubilisation dans la phase continue, sous forme de monomères ou d'auto-assemblages. Les émulsifiants regroupent leurs pôles hydrophobes et hydrophiles afin de former des structures plus stables. Ces auto-assemblages sont eux-mêmes capable de stabiliser les interfaces [102]. Ainsi, au-dessus de la CAC, certains émulsifiants sont capables de s'auto-assembler pour former différentes structures.

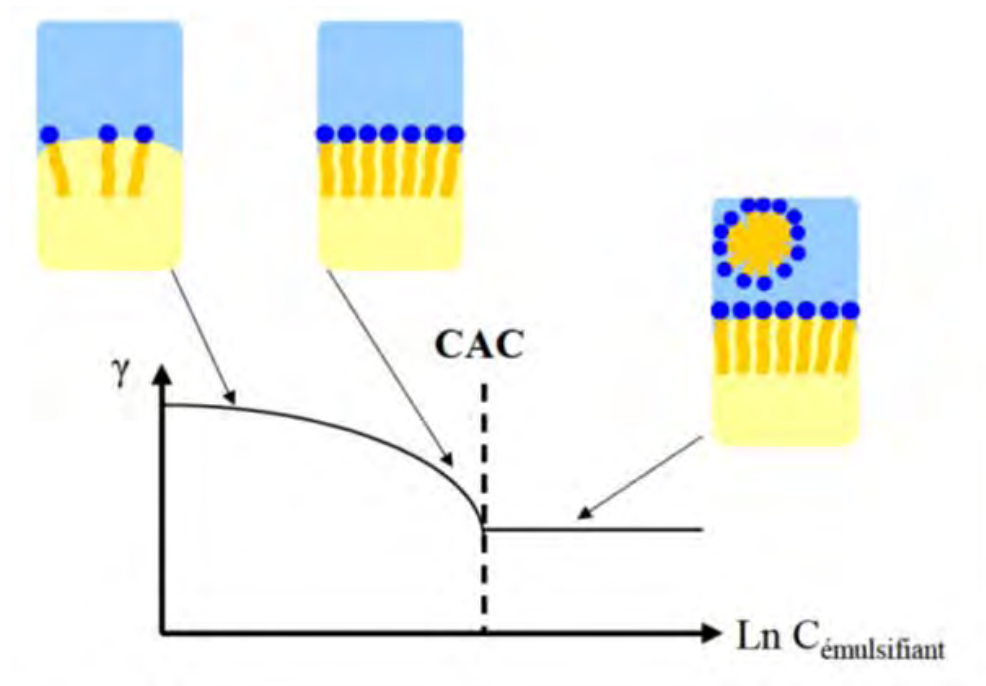


Figure IV-2 : Influence de la concentration d'émulsifiant sur la valeur de tension de surface [102].

### Cas des surfactifs :

Dans le cas particulier où les molécules s'adsorbent à l'interface en monocouche comme dans le cas des surfactifs [103], on peut décrire les types d'assemblage en utilisant un facteur de forme déterminé par *Israelachvili et al.*, (1976) [104]. En effet, les molécules amphiphiles solubles dans l'eau à une concentration donnée peuvent former un film monomoléculaire appelé « film de Gibbs » à l'interface air/eau du fait de leur affinité avec la surface. L'interface étant saturé par le surfactif, au-delà de cette concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), il y a formation d'agrégats en forme de micelles. Ainsi, nous pouvons calculer l'excès de surface ( $\Gamma$ ) et prédire la géométrie des objets auto-assemblés dans l'eau. Les équations IV-1 et IV-2 donnent accès respectivement à l'excès de surface ( $\Gamma$ ) et à l'aire moléculaire ( $A$ ). L'excès de surface est déterminé en traçant le coefficient directeur de la pente de la droite de la courbe obtenue entre la tension de surface et le Logarithme népérien de la concentration. Il correspond à la quantité de molécules de surfactif par unité de surface. L'aire moléculaire correspond à la surface occupée par la tête polaire à l'interface.

$$\Gamma = \left( \frac{1}{mRT} \right) \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_{T,P}$$

équation IV-1



Où  $\Gamma$  est l'excès de surface,  $T$  la température en kelvin (K),  $R$  la constante de gaz parfaits et  $m$  le nombre de type d'espèces adsorbé à l'interface.

Pour un surfactif non ionique  $m = 1$ , d'où l'équation IV-2 :

$$\Gamma = \left( \frac{1}{RT} \right) \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_{T,P} \quad \text{équation IV-2}$$

L'aire moléculaire est l'aire occupée par la molécule amphiphile à l'interface air/eau. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$A = \frac{1}{\Gamma Na} \quad \text{en } \text{\AA}^2 \quad \text{équation IV-3}$$

Où  $A$  est l'aire moléculaire,  $\Gamma$  l'excès de surface et  $Na$  la constante d'Avogadro.

Le paramètre  $CPP$  est le paramètre qui permet de prédire le type de géométrie adopté par le surfactif par auto-assemblage dans un solvant comme l'eau. Il est obtenu par l'équation IV-4 :

$$CPP = \frac{V}{Alc} \quad \text{équation IV-4}$$

Où  $V$  est le volume de la chaîne hydrocarbonée,  $A$  l'aire moléculaire et  $lc$  la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Des équations empiriques ont été développées pour déterminer les paramètres  $V$  et  $lc$  [104], [105].

Le volume de la chaîne lipophile est donné par l'équation IV-5 :

$$V = 27.4 + 26.9n \quad \text{en } \text{\AA}^3 \quad \text{équation IV-5}$$

$$\text{Avec } n = nc - 1 \quad \text{équation IV-6}$$

Où  $nc$  est le nombre d'atome de carbone de la chaîne hydrophobe comprenant le carbonyle de l'ester et  $n$  le nombre d'atome de carbone de la chaîne hydrophobe.

La longueur de la chaîne hydrophobe est donnée par l'équation IV-7 :

$$lc \leq l_{max} = 1.5 + 1.265n \quad \text{en } \text{\AA} \quad \text{équation IV-7}$$

Ce facteur de forme  $CPP$  donne une idée de la courbure spontanée d'une couche de surfactif et permet de déduire le type d'émulsion créée (eau/huile ou huile/eau) [106]. Les courbures sont, par convention, positives si elles sont orientées vers la phase polaire et négatives si elles sont orientées vers la phase lipophile. Le  $CPP$  et la courbure sont les deux éléments qui définiront la forme adoptée par l'interface comme le montre la Figure IV-3.

Par exemple, des émulsifiants ayant un facteur de forme de 1 (c'est-à-dire une courbure nulle) s'organisent en bicouche. Pour d'autres facteurs de forme, à de faibles concentrations, les molécules s'organisent en micelles (les parties hydrophobes se regroupent au cœur de la structure) ou en micelles inverses (les parties hydrophobes sont exposées à la périphérie). Ces assemblages peuvent permettre de créer une véritable barrière imperméable à l'interface et confiner le contenu des gouttelettes.

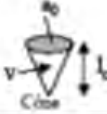







$\frac{v}{a_0 l_c}$	$C_0$	Forme de la molécule de tensioactif	Structures formées
$< 1/3$	$>> 0$	 Cône	 Micelles sphériques
$1/3 - 1/2$	$> 0$	 Cône tronqué	 Micelles cylindriques
$\sim 1$	$\sim 0$	 Cylindre	 Bicouche plane
$> 1$	$< 0$	 Cône tronqué inversé	 Micelles inverses

Figure IV-3 : Relation entre le facteur de forme, la courbure spontanée  $C_0$ , la forme de la molécule et les structures formées en solution [104], [107], [108].

#### Adsorption des monoglycérides à l'interface air/eau

A l'interface air/eau, les molécules adoptent un comportement physico-chimique qui se traduit par l'allure de la courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration de la molécule en solution aqueuse. Ainsi, Tauzin, (1979) a montré que les courbes de tension superficielle en fonction de la concentration pour des système air/eau font apparaitre trois types d'allures des courbes de tension superficielle (Figure IV-4) [109] :

- Type I est obtenu pour la majeure partie des composés organiques. Elle correspond à une tension superficielle qui décroît de façon régulière pour tendre vers la valeur du produit organique pur.
- Type II correspond aux composés qui provoquent un excès de surface négatif. De ce fait, la surface de l'eau est moins concentrée en molécule que le reste de l'eau. Ce phénomène apparaît pour des solutions minérales et pour quelques composés organiques en solution tel que le glycérol.

- Type III quant à lui correspond pour les produits qui s'adsorbent fortement aux interfaces air/eau comme les agents de surface et les molécules tensioactives. La tension interfaciale diminue jusqu'à la CMC (ou CAC). Puis elle ne varie plus au-delà de la CMC.

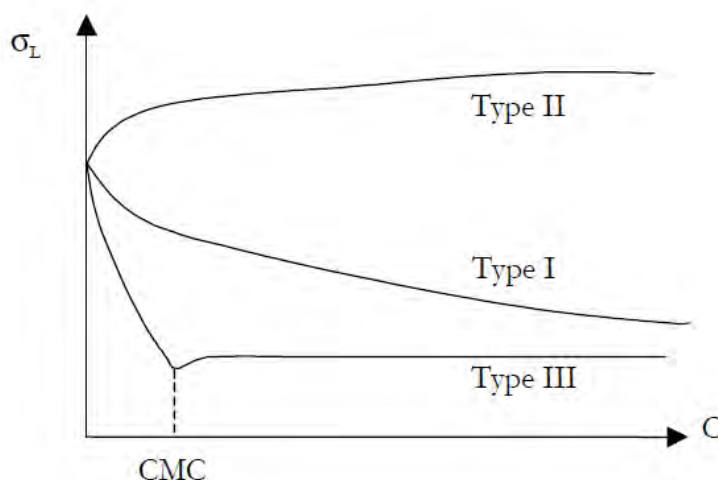


Figure IV-4 : Allures des courbes de tension superficielle en fonction de la concentrations des solutions aqueuses [109].

Plusieurs facteurs ont une influence dans le processus d'adsorption aux interfaces air/eau. En effet, l'adsorption commence par une diffusion du soluté dans la solution, puis la traversée de la couche limite par diffusion moléculaire et enfin, l'adsorption proprement dite.

#### IV.1.1. Les solvo-surfactifs

Un solvo-surfactif est une petite molécule qui combine les propriétés d'un solvant et les propriétés d'un surfactif [110], [111]. Il est capable de s'organiser avec le solvant, conduisant ainsi à la formation d'agrégats, de microémulsions et des structures similaires. Ainsi, il joue le rôle d'un solvant, d'un cosolvant, d'un surfactif et d'un cosurfactif [112], [113].

Du point de vue de la structure chimique, les solvo-surfactifs sont des molécules amphiphiles constituées d'une tête polaire et d'une queue lipophile courte dont le nombre de carbone varie entre 3 et 11 [110], [111], [7] ou de deux têtes polaires et d'une chaîne lipophile. La chaîne hydrophobe peut contenir ou non des ramifications et une double liaison. La tête et la queue du solvo-surfactif non ionique sont reliées par des fonctions éther, ester, amide, amine et bien d'autres [114], [110], [6].

#### Questionnement sur l'agrégation des molécules amphiphiles

Queste *et al.*, (2006) [110] ont mis en évidence que des molécules comme les éthers de glycérol à chaîne courte formaient des agrégats et non des micelles sphériques comme les surfactifs. Ces petites molécules sont de dimension plus grande que les solvants et de dimension plus petite que des surfactifs. Elles sont appelées solvo-surfactifs. Différentes méthodes spectroscopiques et microscopiques peuvent être utilisées pour les mettre en évidence le phénomène d'agrégation, mais une méthode simple comme la tensiométrie peut permettre leur mise en évidence. En effet, les solvo-surfactifs provoquent une diminution de la tension superficielle eau/air mais de façon non linéaire jusqu'à une concentration appelée

concentration d'agrégation critique (CAC). Au-delà de cette concentration, la tension superficielle continue à décroître légèrement.

L'allure de ces courbes est donc différente de celles obtenues avec des surfactifs. Le calcul du paramètre de forme CPP peut être toutefois effectué en faisant une analogie entre la CMC et la CAC. Même s'il constitue une information rapide pour la prédiction de l'auto-assemblage des molécules amphiphiles, sa pertinence doit être discutée car son calcul met en jeu l'aire moléculaire qui est déterminée graphiquement et suppose la formation d'une monocouche d'amphiphiles à l'interface (air/liquide et liquide/liquide).

#### **IV.1.2. Les monoglycérides**

Un monoglycéride ou monoacylglycérol est une molécule de lipide constituée d'une chaîne hydrophobe provenant d'un acide gras estérifié sur un glycérol. De ce fait, elle dispose d'une tête polaire glycérol appelée aussi partie hydrophile et d'une queue hydrophobe qui constitue la partie lipophile. Grâce à leur balance hydrophile – lipophile ou en anglais « Hydrophilic - Lipophilic Balance (HLB) » les monoglycérides présentent des propriétés émulsifiantes et d'auto-assemblage. Ainsi, ils sont utilisés pour stabiliser des émulsions [115] et comme matériaux structurant dans les produits agroalimentaires comme le chocolat, les gâteaux et les crèmes [116]. A ces propriétés physico-chimiques s'ajoutent l'auto-assemblage en milieu aqueux. Ainsi, ils peuvent s'auto-organiser dans l'eau et former des objets de type agrégats [117], vésicules [118], [119] et des phases organisées de types cubiques, lamellaire et hexagonales [120].

Les monoglycérides sont des lipides très communément rencontrés comme additifs alimentaires. Ils représentent 75 % du volume d'émulsifiants produits dans le monde (lécithines incluses) [120]. Le glycérol est considéré comme la tête polaire du monoglycéride, de par ses deux extrémités hydroxyles libres ayant des affinités pour les molécules d'eau. A l'inverse, la chaîne carbonée de l'acide gras confère à la molécule une forte hydrophobicité. Plus l'acide gras sera long, plus il sera liposoluble et de ce fait, efficace comme émulsifiant pour fabriquer une émulsion inverse eau/huile (E/H). La composition bipolaire des monoglycérides leur confèrent de bonnes propriétés émulsifiantes. Leurs assemblages sont déterminés par la nécessité d'optimiser l'énergie nécessaire à la création d'interface entre les zones hydrophiles et hydrophobes.

En fonction de la concentration et de la température, ils peuvent s'associer et former des phases lamellaires, cubiques et hexagonales comme décrit sur la Figure IV-5. Ainsi l'auto-organisation des monoglycérides varie en fonction du type de monoglycéride [27]. L'effet de la chaîne alkyle est illustré sur la Figure IV-5. Aucune phase micellaire n'est observée. La température de fusion des cristaux liquides augmente avec la longueur des chaînes.

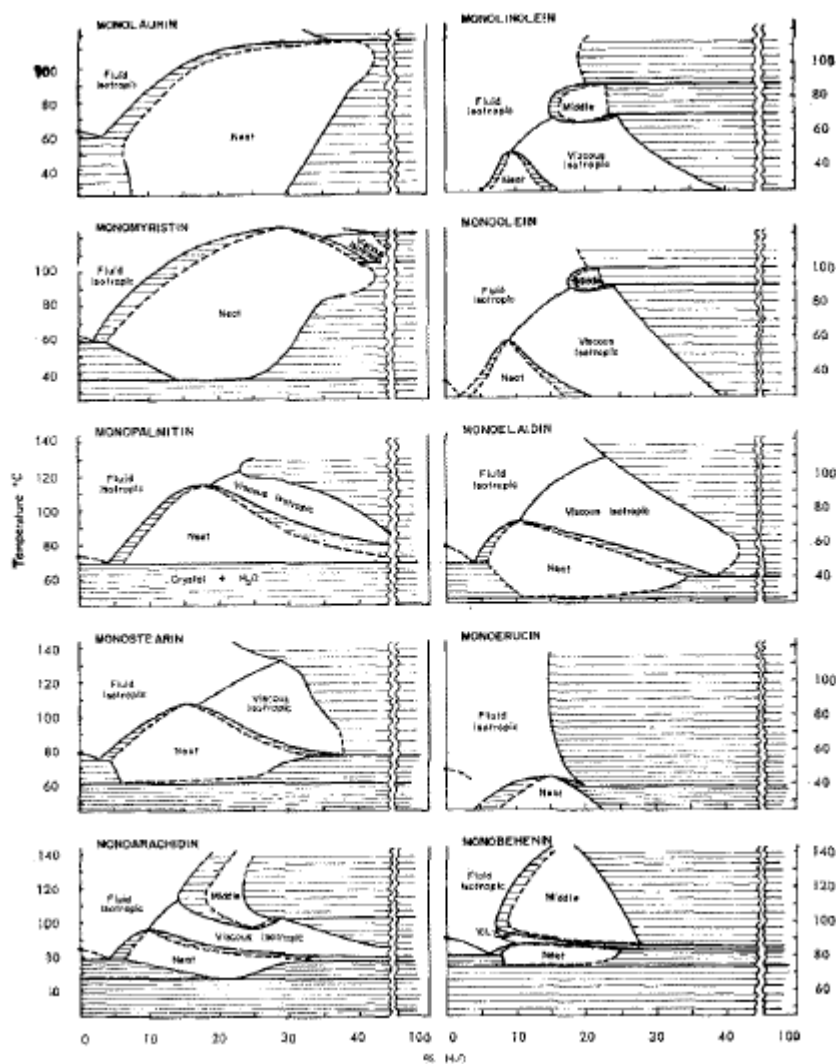


Figure IV-5 : Diagrammes de phase de systèmes monoglycérides/eau . Nomenclature : Neat : lamellaire, Middle : Hexagonal [121].

#### IV.1.3. Adsorption des monoglycérides sur les surfaces solides

L'adsorption est un phénomène interfacial. Elle résulte d'interactions entre les espèces adsorbées et les espèces chimiques situées à l'interface. Cette adsorption se fait par diverses interactions :

- Interactions de types électrostatiques qui influent au premier stade de l'adsorption lorsque la concentration en solution en surfactif est faible.
- Les interactions inter-chaînes qui sont à l'origine de l'augmentation brutale de la quantité de surfactif adsorbée sur la surface à partir de la CAC. Les interactions hydrophobes, à partir de huit atomes de carbone, favorables entre les chaînes hydrocarbonées permettent aux surfactifs de s'organiser en structures bidimensionnelles comme le montre la Figure IV-6) (hémimicelles, admicelles, mono et bicouche) sur la surface [122]–[125].
- Les interactions chimiques de types liaisons covalentes et liaisons hydrogènes qui forment des interactions entre les surfactifs et les surfaces hydrophiles minérales.

Plusieurs auteurs comme *Lindheimer*, (1990) [126] et *Partyka et al.*, (1984) [127] ont étudié l'adsorption isotherme de surfactifs non ioniques sur des surfaces de silice. Ils ont montré que ces molécules poly(oxyéthylène) glycol et les éther alkyle oxyéthyléniques s'adsorbent sur des surfaces de silice pour des concentrations avant et autour de la CMC.

### **Modèles et mécanismes d'adsorption :**

L'étude de l'adsorption des surfactifs non ioniques sur des surfaces de silice a été décrite dans la littérature [128], [129]. Les interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-solvant donnent des agrégats en solution. Ce qui conduit à modifier l'orientation et l'assemblage de l'agent surfactif à la surface.

L'isotherme d'adsorption ou excès de surface représente la quantité de surfactif adsorbé sur une interface (gaz/liquide ou solide/liquide) en fonction de la concentration de surfactif en solution. Plusieurs schémas proposent des mécanismes d'adsorption des surfactifs sur des surfaces solides pour expliquer les comportements observés [130], [131]. La Figure IV-6 présente les étapes d'adsorption des surfactifs non ioniques sur une surface solide. La région I (Figure IV-6 (a)-I) correspond à une adsorption individuelle des surfactifs de façon électrostatique sur la surface lorsque la concentration est faible dans la solution aqueuse. Les interactions entre les surfactifs adsorbés sont inexistantes. Les têtes polaires s'adsorbent contre la surface et les chaînes apolaires sont orientées vers la solution. La région II (Figure IV-6 (a)-II) correspond aux interactions latérales fortes entre la chaîne et la surface. Une diminution progressive de la pente de l'isotherme d'adsorption en raison de la saturation de monocouche. C'est l'interaction adsorbat-adsorbant. Les étapes suivantes d'adsorption sont en augmentation et dominées par les interactions adsorbat-adsorbat. La région III (Figure IV-6 (a)-III) correspond à la croissance des agrégats sans que leur nombre ne varie. Cette croissance se fait de trois manières. Croissance par adsorption de la chaîne hydrocarbonée sur la surface (Figure IV-6 (a)-III-A). Elle correspond aux interactions adsorbat-adsorbat selon la nature de l'adsorbant et de la balance Hydrophile-Lipophile (HLB). La zone III-B (Figure II-6 (a)-III-B) correspond à la situation où ni la tête ni la queue du surfactif est favorisée. Ainsi, les surfactifs restent à plat sur la surface minérale. La dernière zone de la région III-C (Figure IV-6 (a)-III-C) correspond à une forte interaction entre la tête polaire et la surface solide de type silice ou oxyde. La partie hydrophile s'adsorbe sur la surface et la queue reste orientée vers la solution aqueuse. L'étape III est déterminante car selon la façon dont les surfactifs s'adsorbent sur la surface, la courbe d'isotherme d'adsorption est complètement différente donc une organisation à la surface complètement différente. La région IV est l'adsorption juste au-dessus de la CMC. Elle correspond à la formation d'agrégats sur la surface appelés aussi hémimicelles. Cette association permet d'augmenter la quantité de surfactif adsorbée. La région V correspond à la formation de multicouche par assemblage à partir de la bicouche obtenue à la région IV (Figure IV-6 (a)-V-C) [130].

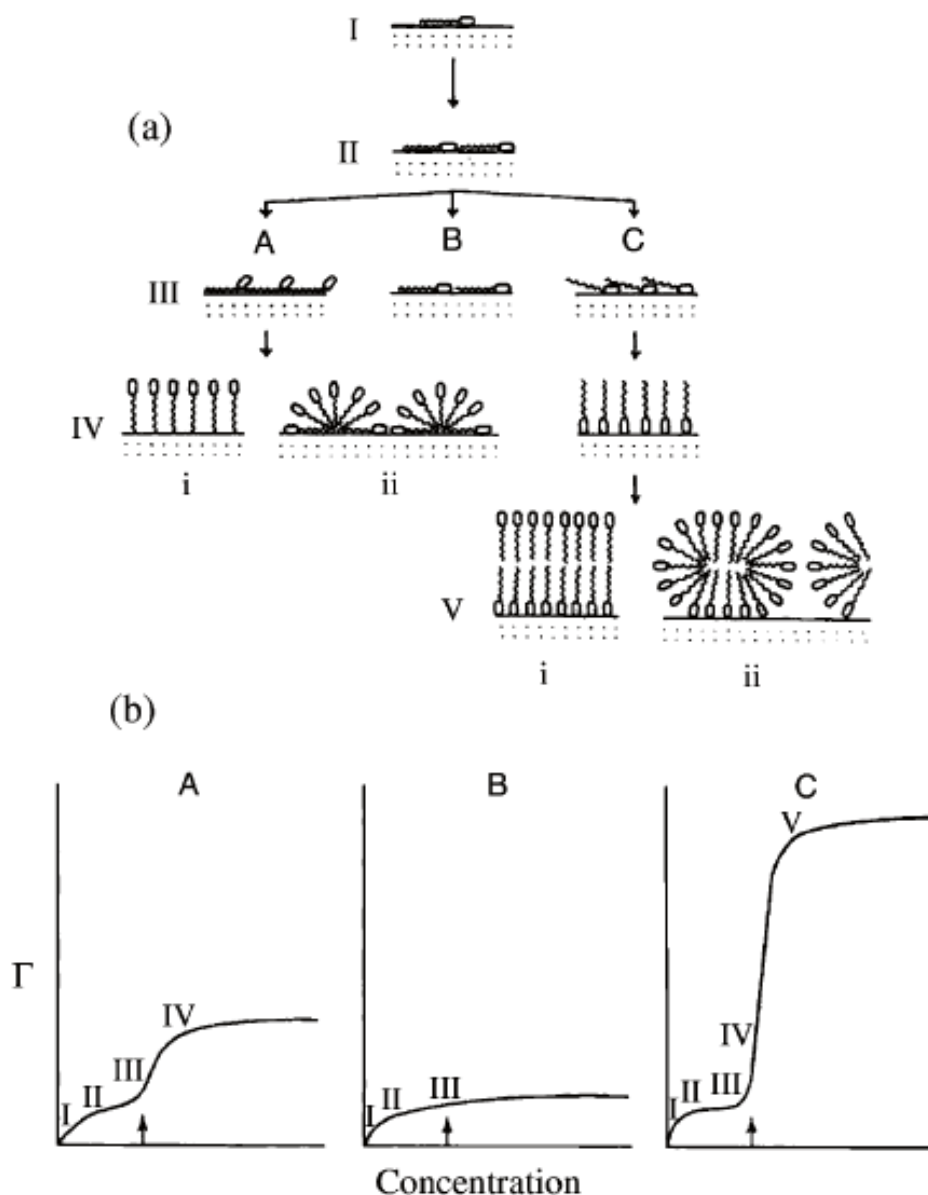


Figure IV-6 : (a) Adsorption des surfactifs non ioniques montrant leurs orientations sur une surface. I-V sont les étapes successives d'adsorption. (b) adsorptions isothermes correspondant aux étapes d'adsorption. La flèche indique la CMC du surfactif lors de l'adsorption sur la surface. Schéma tiré de Paria et al., (2004) [130].

#### IV.1.4. Les monoesters de diglycérol

A notre connaissance, peu d'études portent sur le comportement physico-chimique des monoesters de diglycérol et d'acides gras. Ce sont des molécules comestibles et donc utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Comparés aux monoglycérides, leur partie hydrophile est plus grande et s'auto-organisent dans l'huile. Récemment, les esters de diglycérol ont montré des propriétés de stabilisation de mousses [132]. Une étude décrit également l'auto-organisation d'esters de diglycérol de différentes longueurs de chaînes (10 à 16) dans une huile non polaire [133], dans l'eau [46]. Des systèmes micellaires et vésiculaires ont été montrés dans l'huile. Dans l'eau les esters de diglycérol forment des phases lamellaires et des vésicules à de faibles concentrations en laurate de diglycérol [46]. *Kumar et al.*, (1989) [36] ont montré que les monoesters de diglycérol, dont le monoundécénoate de diglycérol,

provoquent une forte diminution des tensions de surface eau/air et sont capables de stabiliser des mousses. *Holstborg et al.*, (1999) [134] ont montré aussi que les monoesters de diglycérol sont actifs aux interfaces (réduction de tension de surface) mais également qu'en systèmes concentrés, ils s'organisaient en phases lamellaires et pouvaient donner lieu à la formation de liposomes multilamellaires. Ils ont également montré que la stabilisation d'émulsions huile/eau était favorisée par la présence de cristaux liquides à l'interface huile/eau.

## IV.2. Les molécules bolaamphiphiles

Les bolaformes sont des molécules constituées d'une ou plusieurs chaînes hydrophobes reliées entre elles par deux têtes hydrophiles en position terminales [135]–[137]. Les termes « bolaamphiphile » ou « bolaphile » sont très utilisés pour désigner ce type de molécule. Cependant, l'expression bolaamphiphile n'apparaît pas dans la nomenclature organique. Cette expression peut être abrégée par le préfixe « bola » qui est plusieurs fois employé dans des articles. Ainsi, par exemple, une molécule constituée d'une chaîne hydrophobe ayant à chaque extrémité les têtes polaires glucose et lysine peut porter le nom de « bolas de glucoselysine » [135]. La Figure IV-7 montre les schémas généraux des molécules bolaamphiphiles mono et bicaténaire. Les molécules bolaamphiphiles contiennent un groupement hydrophobe (par exemple, une, deux, ou trois chaînes alkyle, un stéroïde, ou une porphyrine) et deux groupes solubles dans l'eau à chaque bout (Figure IV-7).

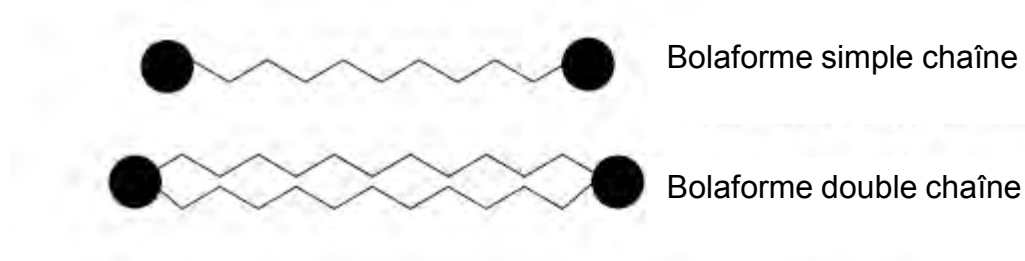


Figure IV-7 : Schéma général d'une molécule bolaamphiphile.

Il existe plusieurs types de bolaamphiphiles :

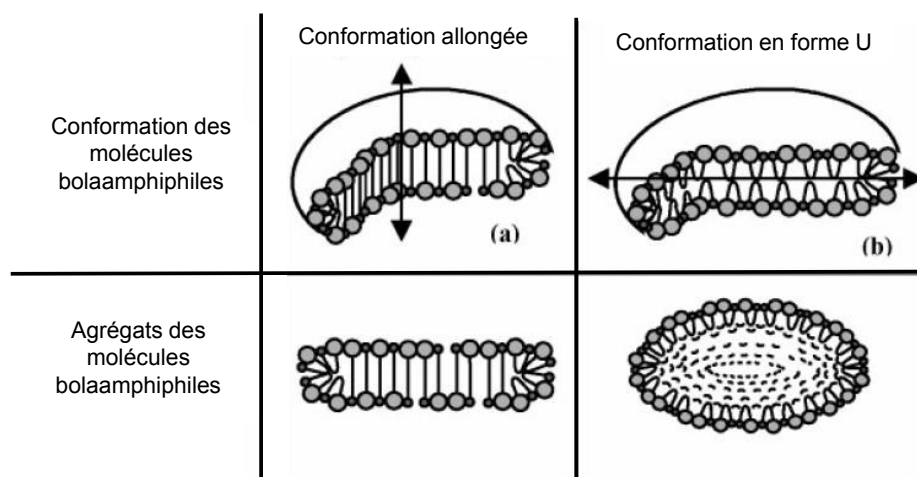
- Bolaamphiphiles anioniques
- Bolaamphiphiles cationiques
- Bolaamphiphiles zwitterioniques
- Bolaamphiphiles non ioniques

Les molécules bolaformes peuvent s'auto-assembler et former une variété d'architectures à l'interface et en solution grâce aux deux fonctions hydrophiles et hydrophobes. Elles donnent accès à une large gamme de matériaux à l'échelle nanométrique dans les processus chimiques et biologiques et offrent un moyen de construire des structures complexes d'une manière contrôlée de plus petite particules [138]–[140]. Les modèles thermodynamiques individuels basés sur les volumes moléculaires ont été utilisés pour calculer les paramètres capables de décrire les formes observées de divers assemblages polymoléculaires [141].



L'auto-assemblage des molécules bolaformes est conditionné par la longueur de la chaîne espaceuse [90]. *Bize et al.*, (2010) ont mesuré la tension interfaciale à 25°C dans l'eau des bolas acide 1,5-lactobionamidopentanoïque (L4DDA), acide 1,7-lactobionamidoheptanoïque (L6DDA) et acide 1,11-lactobionamidoundecanoïque (L10) et ils ont déterminé la CAC de  $5.10^{-3}$  M [142]. Ainsi, en raison de leur structure chimique particulière, ils sont capables de s'auto-organiser en phase aqueuse pour former des sphères, de disques et des membranes des vésicules unilamellaires [136], [142]–[145].

Les schémas de la Figure IV-8 montrent les conformations allongées ou en U adoptées par les molécules bolaamphiphiles lors de l'auto-organisation dans le solvant. *Benvegnu et al.*, (2003) ont montré que les bolas anaLogues de glycolipides tétraéther forment des objets de types vésicules unilamillaires et multilamillaires où les molécules bolaformes adoptent une conformation transmembranaire, tandis qu'une proportion des molécules adoptent une forme en U sur les bords des disques pour éviter tout contact entre les chaînes hydrophobes et le milieu aqueux. Dans ce cas, seuls les disques perpendiculaires au plan de rupture peuvent être observés en raison de liaisons covalentes le long de la membrane ce qui donne une projection unidimensionnelle (Figure IV-8 (a)). Lorsque les molécules bolaformes adoptent une forme en U, compte tenu que ces disques doivent être fracturé le long du plan médian de la membrane, la projection unidimensionnelle donne une ellipse (Figure IV-8 (b)) [146].



**Figure IV-8 : Schéma des conformations des monomères bolaamphiphiles allongées (a) et en forme U ellipsoïdales (b) et des agrégats observés par FFEM (Freeze-fracture electron microscopy) [146].**

Aux interfaces air/eau et liquide/solide, les systèmes formés diffèrent les uns des autres grâce à leurs structures et l'affinité spécifique des groupes hydrophiles. L'étude la plus importante des molécules bolaformes aux interfaces (air/eau ou liquide/solide) est focalisée sur la formation des monocouches [90], [147]–[149]. Par exemple *Fuhrhop et al.*, (2004) [90] ont montré que les molécules bolaamphiphiles fonctionnalisées thiol aux extrémités forment une monocouche sur un substrat ou à l'interface air/eau. Selon la structure du bolaamphiphile (bola mono ou bicaténaire), elle s'assemble aussi en vésicules, en tiges et en nanotubes [139], [150]–[157]. Grâce à leur fort potentiel, les molécules bolaamphiphiles ont des applications dans le domaine médical et en synthèse organique. *Nuraje et al.*, (2013) ont montré dans une revue les différentes applications des molécules bolaamphiphiles [158]. En effet, les bolaamphiphiles permettent la préparation des membranes ultra-minces monocouches comportant des groupes fonctionnels à l'intérieur des membranes, et la perturbation des membranes biologiques, qui pourraient conduire à la préparation

d'un agent thérapeutique [159], [160], pour l'administration de médicaments [161], [162], et à une utilisation en tant que catalyseurs dans les réactions d'hydrolyse [163]–[165]. Elles servent également comme modèles de membranes d'archéobactéries thermophiles [166]. Elles sont aussi utilisées comme « templates » pour la synthèse de nanomatériaux [167]–[169] et en électronique [170], [171].

Dans cette approche, la volonté affichée est, d'une part, d'étudier les modes d'agrégation et le comportement général de ces amphiphiles en préparant les modèles nécessaires, et d'autre part, de proposer le développement de molécules d'accès rapide.

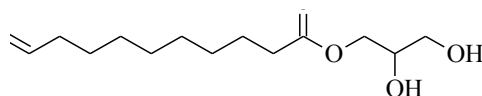
### IV.3. Etude physico-chimique des molécules amphiphiles et des molécules bolaamphiphiles à l'état dilué ( $\leq 1\%$ massique)

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés physico-chimiques du monoester de glycérol d'acide undécylénique, monoester de diglycérol d'acide undécylénique et des bolas 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol et du bola éthanolamineglycérol en solution diluée par l'étude de leur comportement à l'interface air/eau, par l'étude de leur auto-assemblage dans l'eau puis à l'interface liquide/solide. Les méthodes utilisées sont la tensiométrie qui permet d'étudier les interfaces eau/air, la microscopie électronique cryo-TEM et TEM pour l'étude des comportements physico-chimiques en solutions diluées et l'étude de l'agrégation des molécules. La spectroscopie UV et la microscopie AFM nous serviront à l'étude des interfaces liquides/solide et la mise en évidence des phénomènes d'adsorption.

#### IV.3.1. Le monoundécénoate de glycérol (MUG)

Le monoundécénoate de glycérol ou MUG (Figure IV-9) est un monoglycéride disposant d'une tête glycérol et d'une queue réactive undécylénique. Il est obtenu par réaction d'estérification directe comme décrit dans le chapitre II de ce manuscrit. L'échantillon avec lequel cette étude a été menée présente une pureté de 99% déterminée en CPG de monoundécénoate de glycérol. Ce monoester de glycérol d'acide undécylénique est un mélange de deux régioisomères constitué à 92,3% de  $\alpha$ -MUG et 7,7% de  $\beta$ -MUG.

Sur le plan aspect physique, c'est un solide blanc qui fond à partir de 40°C et à température de dégradation à partir de 165°C. Sur le plan structure chimique, le MUG a une tête polaire le glycérol disposant de deux fonctions hydroxyles libres. Cette tête va contribuer à donner au MUG des propriétés physico-chimiques très intéressantes. En effet, le MUG a un volume molaire de 253,6 cm<sup>3</sup>/mol et une polarité de LogP = 3,13. De ce fait, le MUG est un monoglycéride très polaire.



monoundécénoate de glycérol (MUG)

Figure IV-9 : Structure chimique du monoundécénoate de glycérol (MUG).

#### IV.3.1.1. Activité interfaciale : Interface Liquide / Air

Nous avons mesuré les tensions superficielles à l'interface eau/air par la méthode de la lame de Wilhemy (Figure IV-10) à 25°C. Cette méthode analytique permet de caractériser la capacité de la molécule à s'adsorber à l'interface eau/air. La Figure IV-10 montre le profil et la courbe de variation de la tension de surface en fonction du Logarithme népérien de la concentration en MUG.

La zone I correspond à des solutions très diluées en MUG. A ces très faibles concentrations, le MUG n'a pas d'influence sur la tension interfaciale. Dans la zone II de la courbe de la Figure IV-10, la tension superficielle décroît rapidement. Cette diminution n'est toutefois pas rectiligne, au moins trois changements de pente sont visibles. En effet, les points de la courbe de tension interfaciale ne sont pas alignés. Ils forment des petits paliers aux Logarithmes népériens des concentrations respectivement égaux à - 1,4 ; - 3 et - 5,4. La valeur à - 1,4 a été obtenue avec une solubilité relative du MUG en phase aqueuse c'est-à-dire lorsque les solutions commencent à devenir troubles au fur et à mesure qu'on augmente la concentration en MUG. Ceci pourrait traduire différents régimes d'adsorption du MUG à l'interface eau/air. Dans la zone III (Figure IV-10 III), la tension superficielle se stabilise, mais continue légèrement à diminuer avec la concentration. Dans les zones II et III, le MUG se comporte différemment d'un surfactif : dans la zone II, la décroissance de la tension superficielle est linéaire et dans la zone III, la tension superficielle est totalement stable. Cette molécule diminue la tension interfaciale de l'eau jusqu'à la limite de leurs solubilités dans l'eau [172].

L'allure de la courbe du MUG se rapproche plus de celles obtenues pour des solvo-surfactifs décrits par *Queste et al.*, (2006) [110] et par *Lunkenheimer et al.*, (2004) [173] pour lesquels la tension de surface dans la zone II décroît également par palier et pour lesquels dans la zone III, la tension superficielle n'est pas constante. Ceci traduit une organisation des molécules sous forme d'agrégats et non en micelles. Nous préférons donc appeler le passage de la zone II à III concentration d'agrégation critique (CAC) comme pour les solvo-surfactifs et non concentration micellaire critique (CMC) comme pour les surfactifs.

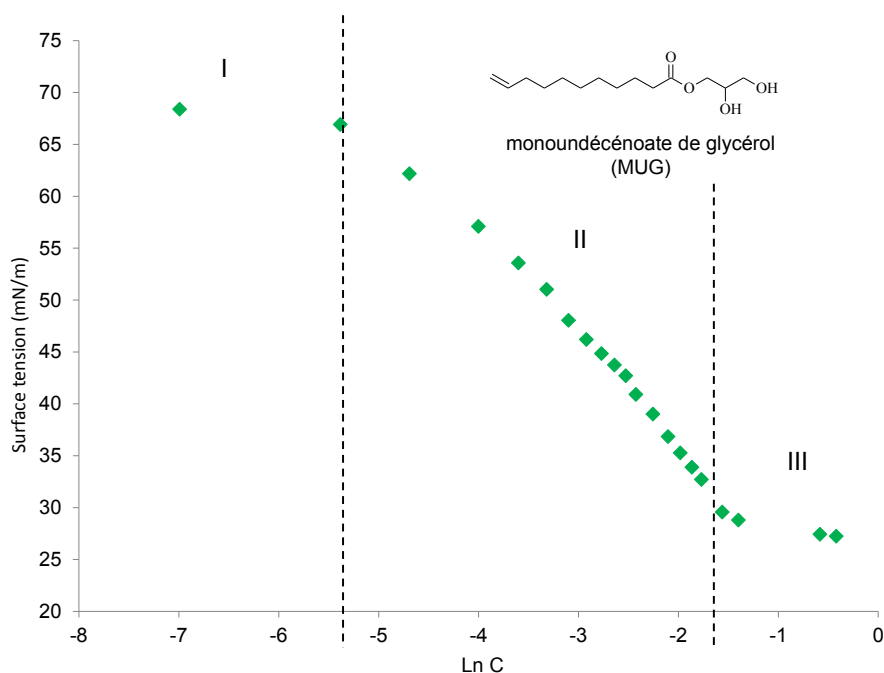


Figure IV-10 : Tension de surface (par la technique de la lame de Wilhemy) en fonction du Logarithme de la concentration (mg/mL) à 25°C.

Le Tableau IV-1 présente les résultats des propriétés physico-chimiques du MUG. La tension superficielle à la CAC du MUG est de 29,5 mN/m. Nous avons déterminé graphiquement la CAC du MUG qui est de 0,90 mmol/L.

Molécule	CAC/CMC (mmol/L)	CAC/CMC (mg/L)	$\gamma_{cmc}$ (mN/m)	$A$ ( $\text{\AA}^2$ )	$V_m$ ( $\text{\AA}^3$ )	$L$ ( $\text{\AA}$ )	CCP	Géométrie
<chem>CCCCCCCCCCCC(=O)OCC(O)CO</chem> <b>MUG</b>	0,90	230,19	29,5	48,9	323,3	14,15	0,43	Micelle cylindrique

Tableau IV-1 : Propriétés physico-chimiques des monoglycérides de glycérol et de diglycérol à 25°C.

A partir de la pente de la zone II, nous avons calculé l'excès de surface en utilisant l'équation de Gibbs. Si on émet l'hypothèse qu'à partir de la CAC, le MUG forme une monocouche à l'interface, il est possible de donner une valeur de l'aire occupée par molécule  $A$  de 48,86  $\text{\AA}^2$ . Ce résultat est surprenant car en modélisant la molécule de MUG comme le montre la Figure IV-11, il est possible de calculer l'aire de la tête polaire qui est alors de 11  $\text{\AA}^2$ , valeur inférieure à celle déterminée expérimentalement. Cela signifie que le MUG ne forme probablement pas de monocouche à la CAC. La Théorie de Gibbs émet l'hypothèse que la molécule est soluble dans l'eau et qu'elle s'adsorbe à l'interface à l'équilibre thermodynamique. Or si le MUG n'est pas soluble dans l'eau à l'état monomoléculaire mais s'assemble en solution sous forme d'agrégats, de taille variable avec la concentration, qui s'adsorbent à l'interface, alors l'équation dérivée des hypothèses de Gibbs :

$$\Gamma = \left( \frac{1}{mRT} \right) \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_{T,P}$$

équation IV-8

L'équation IV-8 ne peut être appliquée tel que nous l'avons fait en prenant  $m = 1$ . En effet le nombre de types d'espèces (agrégats) adsorbés n'est pas égal à 1 et donc la valeur de l'excès de surface calculée et l'aire moléculaire qui en résulte en sont surévaluées (Figure IV-11). Si cette réflexion est avérée, il est peu probable d'observer la formation de micelle en solution après la CAC mais plutôt celle d'agrégats. Dans ce cas, le paramètre CPP ne devrait pas être en mesure de prédire la structure des objets formés par auto-assemblage du MUG. Si on le calcule,  $CPP = 0,43$  et au-dessus de la CAC le MUG devrait former des assemblages de type hexagonal. Ceci va être vérifié expérimentalement dans le paragraphe suivant par des expériences de microscopie électronique et AFM.

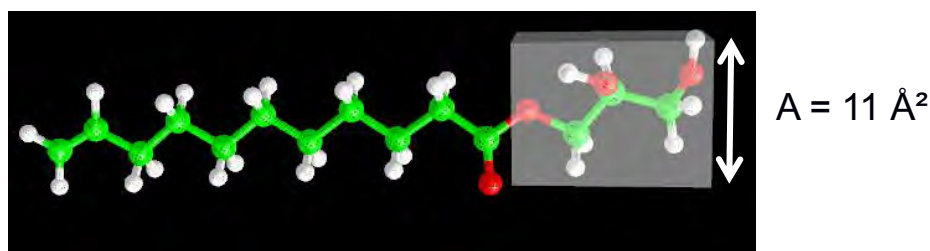


Figure IV-11 : Modélisation moléculaire du MUG en mécanique moléculaire (MM3) puis semi-empirique (PM6) avec modélisation implicite de l'eau par COSMO.

#### IV.3.1.2. Comportement du MUG en solution diluée : Etude par Cryo-TEM

Cette méthode permet de caractériser la forme des agrégats en solution. L'échantillon est vitrifié à l'azote liquide et permet donc d'obtenir l'image figée de l'assemblage des molécules dans la solution à la concentration donnée. Nous nous sommes placés à 1 mg/mL, juste après la CAC. Sur la Figure IV-12, on voit que le MUG s'auto-assemble spontanément dans l'eau en deux types de nano-objets : des vésicules (Figure IV-12 a et e) et des agrégats (Figure IV-12 b-d et f-h). Aucune structure micellaire ou assemblage hexagonal n'a pu être observé. Ceci est une confirmation de notre hypothèse : à la CAC, le MUG ne forme pas une monocouche. Au-delà il ne s'organise pas en micelle, mais en agrégats et en vésicules.

##### *Nano-objet de type vésicule :*

Les vésicules (Figure IV-12 a et e) sont de formes sphériques de tailles d'environ 500 nm de diamètre. La zone sombre au centre est caractéristique d'un objet sphérique.

##### *Nano-objet de type agrégats plats sous forme disque ovale :*

Les images du cryo-TEM montrent aussi une multitude d'objets de type agrégat plat sous forme de disque ovale (Figure IV-12 b-d et f-h). Ces nano-objets de diamètre compris entre 100 nm et 300 nm sont des disques ovales d'épaisseur d'environ de 10 nm. Ces nano-objets peuvent peut-être être les précurseurs des vésicules qui sont obtenues ici.

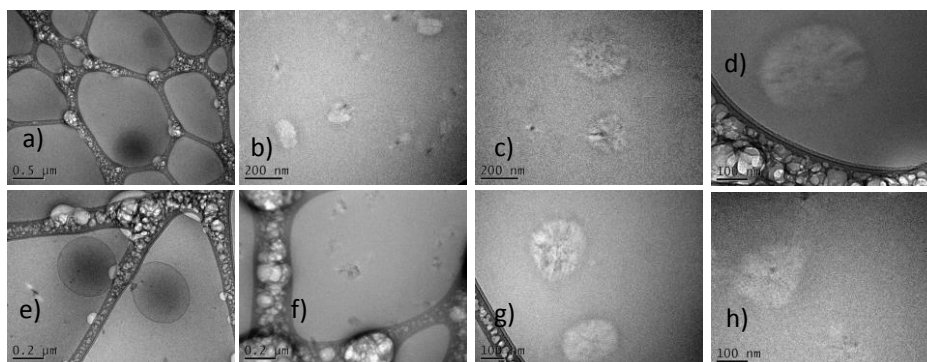


Figure IV-12 : Nano-objets obtenus par auto-assemblage dans l'eau du monoundécénoate de glycérol (MUG) analysé par Cryo-TEM.

#### IV.3.1.3. Mise en évidence du rôle de l'eau dans l'auto-assemblage du MUG

Les images de l'analyse TEM sont données sur la Figure IV-13. Elles mettent en évidence le rôle de l'eau car la préparation des échantillons implique une évaporation de l'eau avant l'observation (voir partie expérimentale). Les images de la Figure IV-13 montrent que le fait d'éliminer l'eau par séchage modifie la forme et la taille des deux nano-objets observés précédemment au *cryo-TEM*. Nous passons des objets de type vésicule et agrégat plat en forme de disque à des amas plus petits de taille 50 à 100 nm (Figure IV-13 a-d). Ce résultat montre que l'eau contribue dans l'auto-assemblage du MUG et fait gonfler les structures formés par le MUG.

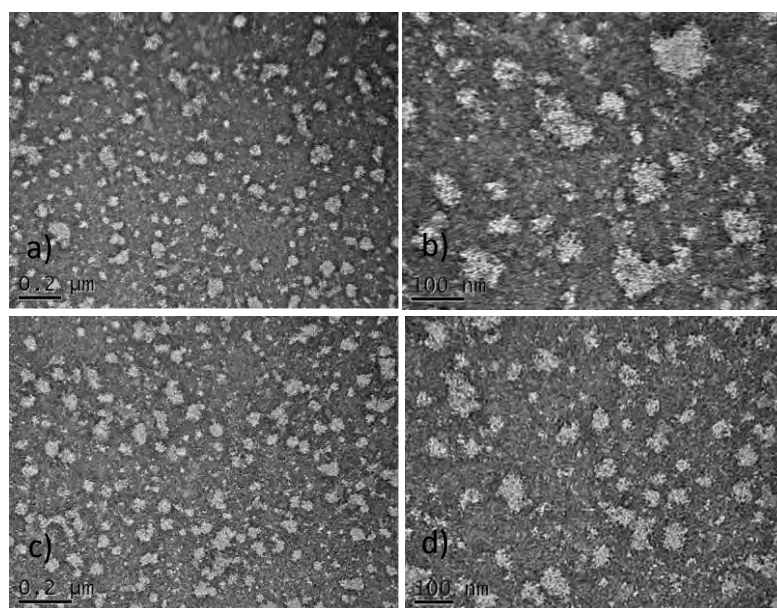


Figure IV-13 : Nano-objets de monoundécénoate de glycérol (MUG) analysé par TEM.

En complément, l'échantillon observé par Cryo-TEM et TEM a été déposé sur des lames de mica puis séché et observé par microscopie à force atomique (AFM) (Figure IV-14 a-f). Ceci permet de préciser la taille des objets et de mettre en évidence le rôle de l'eau dans le gonflement des objets. Cela permet également d'avoir une idée du comportement de l'échantillon sur des surfaces solides.



A la surface du mica, le MUG semble s'étaler uniformément sur la surface de mica qui est alors recouverte. Sur ce recouvrement sont déposées des particules formant des reliefs (en blanc sur la Figure IV-14 a-f). Les vésicules et les agrégats semblent avoir été déstabilisés.

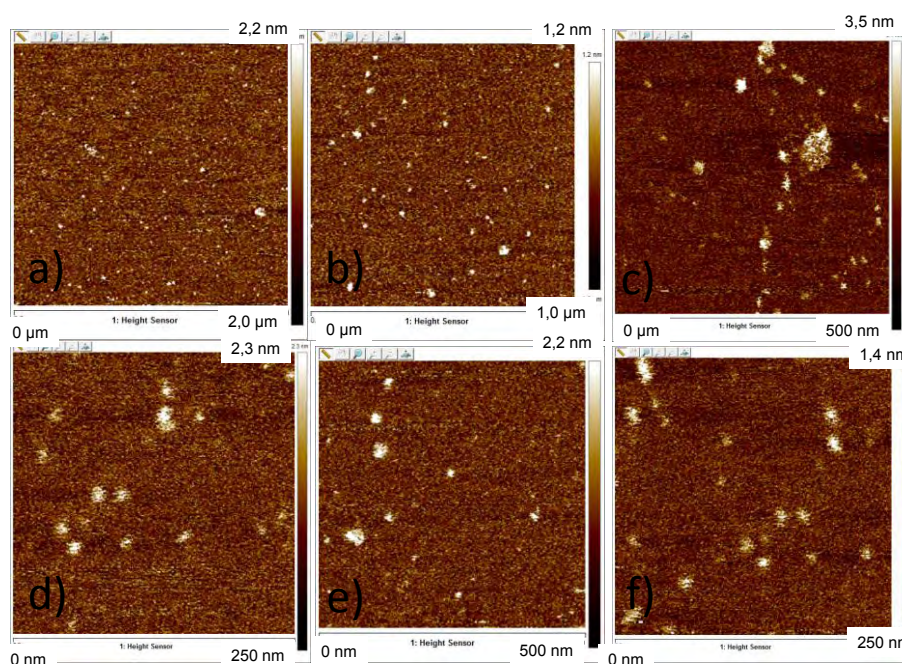


Figure IV-14 : Images de nano-objets de MUG par microscopie AFM.

#### IV.3.1.4. Adsorption à l'interface liquide/solide

##### IV.3.1.4.1. Etat de la surface solide de silice

L'étude de l'adsorption des molécules en surface nécessite de contrôler l'état de surface du solide c'est à dire de savoir si la surface est rugueuse ou lisse. Les surfaces fonctionnalisées en «  $\text{-OH}$  » lorsqu'elles sont mouillées, ont la capacité à former des liaisons hydrogènes avec l'eau. A l'interface solide-liquide, il se développe des charges de surface à la suite de l'équilibre des ions de surface. Ces ions de surface donnent naissance à un potentiel qui comprend des sites positifs, négatifs et pour certains systèmes, neutres. La charge sur les colloïdes minéraux dépend de la nature du colloïde, du pH, de la force ionique, et d'autres conditions [174]. La charge des oxydes minéraux est fonction du pH. En effet, cette charge peut être positive pour un pH faible et négative lorsque le pH augmente. Pour des surfaces d'oxydes en solution aqueuse telle que la silice, le principal mécanisme par lequel les surfaces de silice peuvent acquérir une charge en contact avec de l'eau est qu'en solution aqueuse, la surface de silice va libérer et absorber de protons ( $\text{H}^+$ ) ou hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) [130], [175].

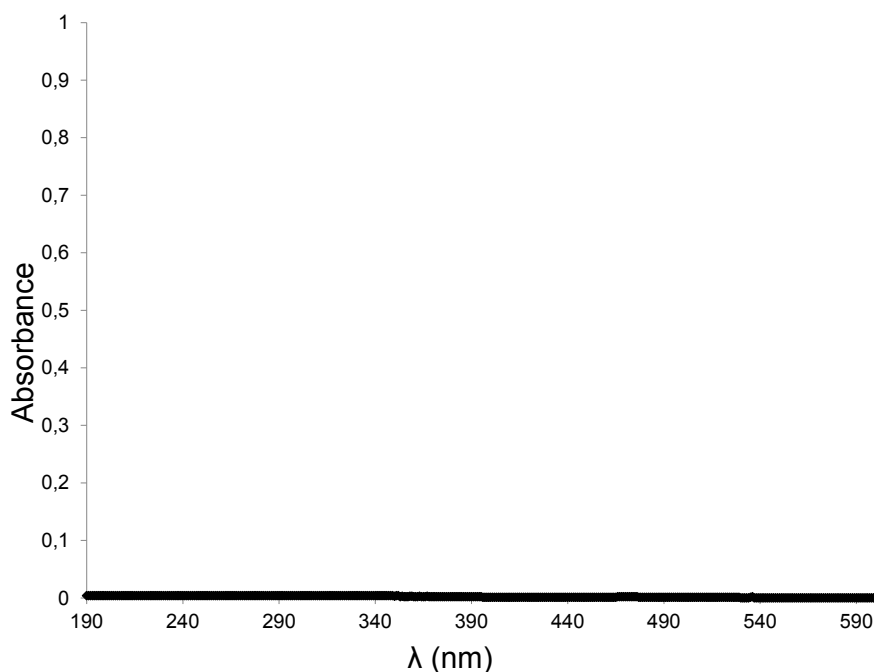
#### IV.3.1.4.2. Adsorption du (MUG) sur la surface de silice neutre

Nous avons travaillé à température ambiante (25°C) avec des solutions de MUG de concentrations inférieures à la CAC à des concentrations de plus de 10 fois la CAC.

Les surfaces de minéraux tels que la silice sont utilisées pour étudier l'adsorption des surfactifs sur des surfaces hydrophiles. De ce fait, pour l'adsorption à l'interface solide/liquide, nous utilisons des particules de silice (SBET = 190 m<sup>2</sup>/g, diamètre particule 5 µm). Ces particules de silice sont polaires et neutre (non chargées). L'adsorption du MUG en solution aqueuse sur des surfaces de silice n'a jamais été réalisée. Par conséquent, le but de notre travail dans cette partie est d'étudier et comprendre comment le MUG s'adsorbe sur les surfaces de silice. Cette étude consiste à déterminer la quantité de molécules adsorbées sur les particules de silice à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue selon le mode opératoire indiqué dans la partie expérimentale. Par spectrométrie UV, on détermine la quantité de molécules de MUG adsorbée en faisant la différence entre la concentration avant adsorption et la concentration après adsorption sur des particules de silice [176].

##### **Détermination de l'absorbance du MUG en solution aqueuse :**

Les mesures d'absorbance de MUG ont été réalisées dans des solutions aqueuses d'eau ultra-pure. La Figure IV-15 montre le résultat obtenu après analyse de l'eau ultra-pure en spectrométrie UV dans la gamme 190 nm – 600 nm. Comme on peut le voir, l'eau ultra-pure qui constitue la référence, n'absorbe pas.



**Figure IV-15 : Courbes Absorbances vs longueurs d'onde de l'eau ultra-pure en spectrométrie UV.**

La Figure IV-16 donne la variation de l'absorbance du MUG en fonction de la longueur d'onde. Comme nous le constatons, avant saturation de l'absorbance, nous observons un maximum d'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda = 223$  nm. C'est cette longueur d'onde que nous allons utiliser pour mesurer l'absorbance



de chaque solution de MUG. Ainsi, nous pouvons mieux suivre et apprécier la variation de l'absorbance avant et après adsorption sur des particules de silice.

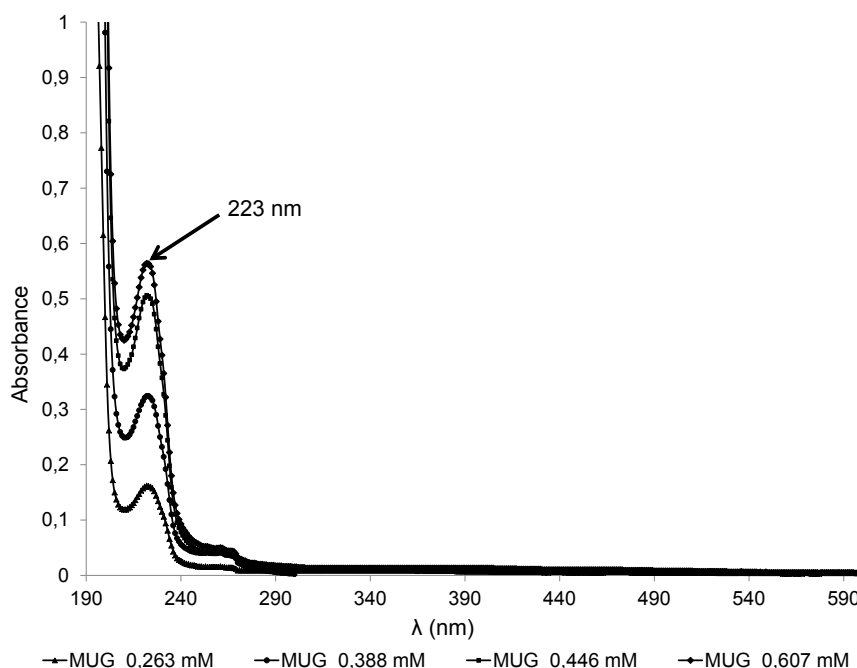


Figure IV-16 : Courbes Absorbances vs longueurs d'onde du monoundécénoate de glycérol (MUG) en spectrométrie UV.

#### Détermination de la quantité de molécules de MUG adsorbées :

Nous avons calculé la quantité de molécule de MUG adsorbée par unité de masse de silice en faisant la différence entre le nombre de mole avant et après adsorption sur des particules de silice à partir des absorbances mesurées en spectrométrie UV. L'équation IV-9 donne l'expression de la détermination de la quantité de MUG adsorbée par unité de surface de silice  $\Gamma$  en  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ .

$$\Gamma = \frac{m}{190 \times M \times 1000} \text{ en } \mu\text{mol}/\text{m}^2$$

équation IV-9

Avec :  $m$ , la masse de MUG adsorbée (en g),  $M$ , la masse molaire de MUG (en g/mol).

La Figure IV-17 montre la variation du nombre de moles de MUG adsorbé par mètre carré en fonction de la concentration en MUG dans l'eau à l'équilibre. Nous remarquons que le nombre de moles de molécules de MUG adsorbées sur la surface de silice évolue avec cette concentration. La forme de cette courbe d'adsorption est similaire à celle obtenue avec des surfactifs non ioniques éthoxylés [130]. La région I de l'adsorption sur la surface de silice est l'adsorption qui obéit à la loi d'Henry. Elle correspond à l'état où les molécules amphiphiles sont très éloignées les unes des autres et où les interactions adsorbat-adsorbat sont négligeables. Cette adsorption peut être due aux interactions entre la tête polaire glycérol du MUG et les fonctions hydroxyles de la silice. La région II correspond à une saturation par le MUG de la surface de silice car les interactions adsorbat-adsorbat et les interactions adsorbat-adsorbant deviennent de plus en plus intenses. La zone III correspond à une augmentation et à l'atteinte d'un plateau de la courbe d'adsorption du MUG sur la surface de silice. En effet, plus on concentre le MUG en solution aqueuse, plus les molécules vont s'organiser de façon à saturer la couche en formant des agrégats à la surface de la silice. La région IV se situe au-dessus de la CAC. La solution contient de plus en plus de molécules amphiphiles.

Ces dernières s'adsorbent à la surface de la silice en formant des multicouches de manière à saturer toute la surface de la silice. D'où l'obtention d'un plateau incomplet dans la région V. Ce plateau correspond au recouvrement de toute la surface de silice par des multicouches. Ce comportement montre que le monoundécénoate de glycérol a une bonne affinité avec des surfaces polaires.

Par rapport aux surfactifs non ioniques éthoxylés décrits dans la littérature [177], [178], la quantité de MUG adsorbé par unité de surface est 3 fois supérieure au surfactif non ionique éthoxylé de l'acide laurique. Elle est de  $9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  pour le MUG contre  $4,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  pour le  $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ . Cependant la concentration de la solution nécessaire pour atteindre le plateau d'adsorption est également supérieure pour le MUG. Avec le MUG, on atteint le plateau pour une concentration à l'équilibre de  $15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  contre  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  pour les surfactifs éthoxylés. De plus la position de CAC pour le MUG n'est pas placée au même endroit de la courbe d'adsorption que la CAC des surfactifs éthoxylés [130]. Les mécanismes d'adsorption sont probablement différents entre le MUG et les surfactifs éthoxylés étudiés par Partyka et al (1984) [127].

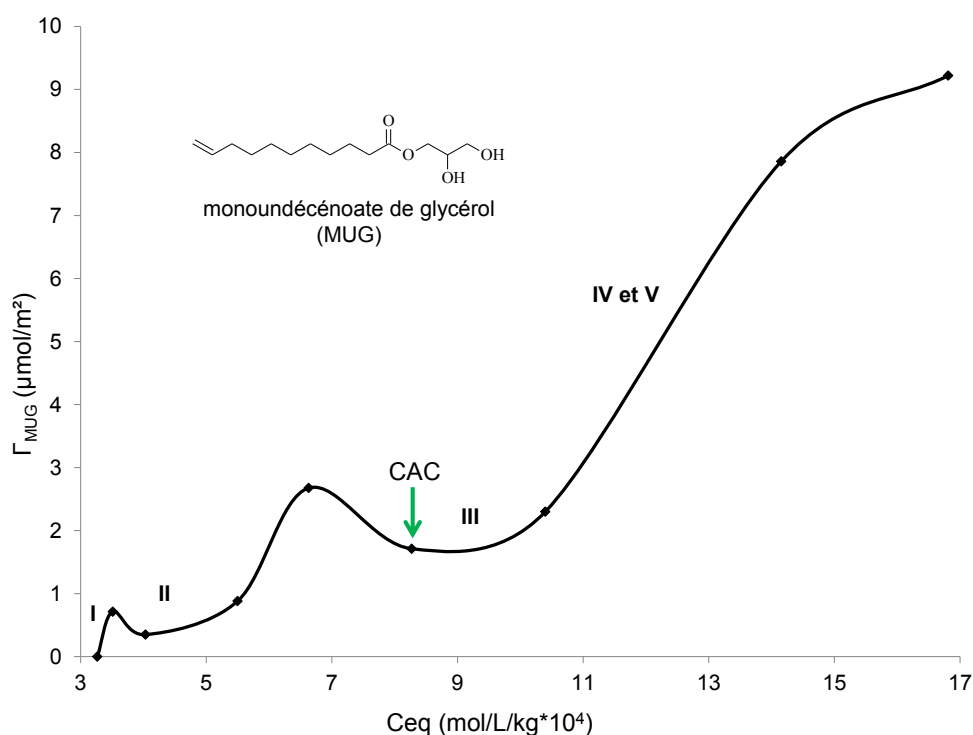


Figure IV-17 : Adsorption du monoundécénoate de glycérol (MUG) sur des particules de silice.

### IV.3.2. Le monoundécénoate de diglycérol (MUDG)

Le MUDG est une molécule amphiphile constituée d'une tête diglycérol estérifié avec un acide undécylénique. Il est synthétisé par réaction d'estérification directe entre le diglycérol et l'acide undécylénique décrite dans le chapitre II. L'échantillon avec lequel cette étude a été menée présente une pureté de 98% déterminée en CPG de monoundécénoate de diglycérol.

Son aspect physique est complètement différent du MUG. En effet, c'est un liquide jaunâtre visqueux à température ambiante qui fond à des très basses températures de l'ordre de  $-10^\circ\text{C}$ . La tête polaire est constituée de deux glycérols reliés par un pont éther. Elle dispose de trois fonctions hydroxyles libres et de

deux liaisons C-O éther dont la longueur est de 1,43 Å [179]. C'est cette tête polaire qui confère au MUDG une polarité LogP = 2,64 plus importante que le MUG et un volume molaire de 308,4 cm<sup>3</sup>/mol.

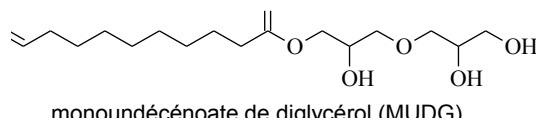


Figure IV-18 : Structure chimique du monoundécénoate de diglycérol (MUDG).

#### IV.3.2.1. Activité interfaciale : Mesure de tension de surface

Nous avons mesuré les tensions superficielles à l'interface eau/air par la méthode de la lame de Wilhemy (Figure IV-19) à 25°C. Cela permet de caractériser la capacité de la molécule à s'adsorber à l'interface eau/air.

La Figure IV-19 montre le profil et la courbe de variation de la tension de surface en fonction du Logarithme népérien de la concentration en MUDG.

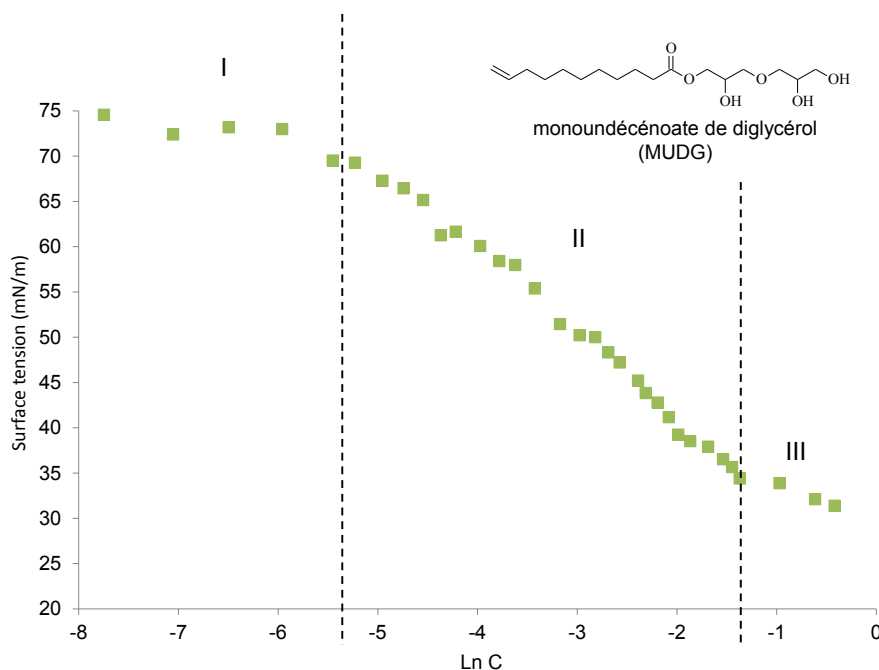
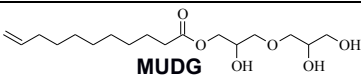


Figure IV-19 : Tension de surface (par la technique de la lame de Wilhemy) en fonction du Logarithme de la concentration (mg/mL) à 25°C.

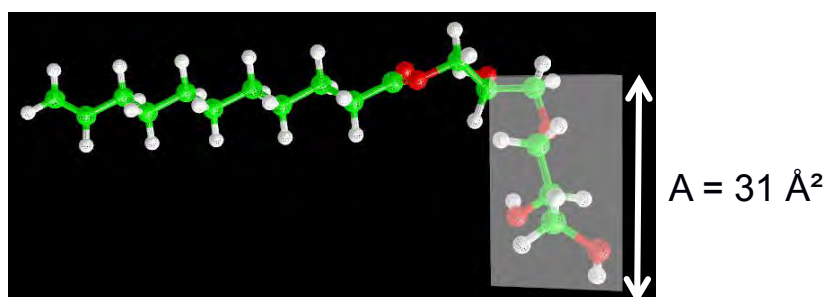
La zone I correspond aux solutions contenant des très faibles concentrations en MUDG. Nous observons une très faible variation de la tension interfaciale. Dans la zone II, la diminution de la tension superficielle n'est pas linéaire et se fait par paliers qui sont plus marqués pour le MUDG que pour le MUG. Nous voyons des paliers à différents Ln C : - 0,97 ; - 1,37 ; - 3 ; - 4,3 et à - 5,4. Au-delà d'une concentration appelée CAC, la zone III décrit un plateau pour lequel la tension de surface diminue moins mais n'est pas constante. Les mêmes hypothèses que pour le MUG peuvent être avancées. La CAC est une concentration pour laquelle le MUDG sature l'interface en formant non pas une monocouche mais des multicouches. Au-delà de cette concentration, des agrégats seront formés plutôt que des micelles.

Ainsi l'aire moléculaire peut être déterminée en linéarisant et en ignorant les paliers de la zone II. En supposant la formation d'une monocouche à la CAC, la valeur de l'aire moléculaire serait de 47,5 Å<sup>2</sup> et le CPP de 0,46 comme nous le voyons sur le Tableau IV-2.

Molécule	CAC/CMC (mmol/L)	CAC/CMC (mg/L)	Y <sub>cmc</sub> (mN/m)	A (Å <sup>2</sup> )	V <sub>m</sub> (Å <sup>3</sup> )	L (Å)	CCP	Géométrie
 <b>MUDG</b>	0,96	317,42	33,5	45,7	323,3	14,15	0,46	Micelle cylindrique

**Tableau IV-2 : Propriétés physico-chimiques du MUDG à 25°C.**

A nouveau, en modélisant la surface occupée par la tête polaire, la valeur de l'aire moléculaire déterminée expérimentalement à partir de la courbe de variation de tension superficielle (45,7 Å<sup>2</sup>) est bien supérieure à celle calculée par modélisation (31 Å<sup>2</sup>). Il est donc probable que le MUDG ne forme pas de monocouche en surface à la CAC mais des multicouches ou des agrégats. Ainsi les formes d'auto-assemblage prédites par la valeur de CPP (0,46) en micelles hexagonales ne devraient pas être observées. C'est ce qui a été exploré dans le paragraphe suivant par des techniques de microscopie électronique et AFM.



**Figure IV-20 : Modélisation moléculaire du MUDG par en mécanique moléculaire (MM3) puis semi-empirique (PM6) avec modélisation implicite de l'eau par COSMO.**

#### **IV.3.2.2. Comportement du MUDG en solution diluée : Etude par Cryo-TEM**

Les images du cryo-TEM sont réalisées sur une solution de MUDG à 1 mg/mL, soit à une concentration supérieure à la CAC. Un seul type de nano-objet est observé. Nous pouvons voir des agrégats ovales de 200 nm dans le sens de la longueur et de 150 nm de largeur (Figure IV-21 a-f). Cette forme de nano-objets obtenus avec le MUDG en phase aqueuse est différente de la forme de l'objet prédit avec le paramètre CPP. Ceci est une validation de l'hypothèse selon laquelle le MUDG s'adsorbe en multicouches à la CAC et ne s'organise pas en structures micellaires au-delà.

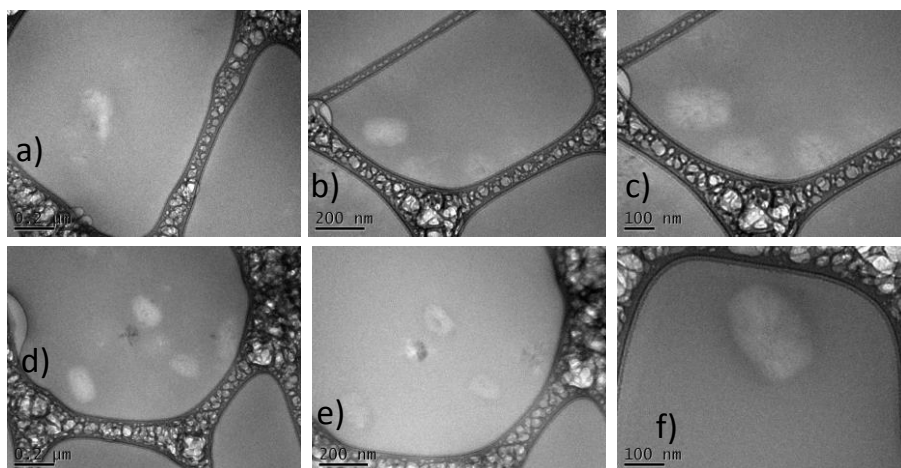


Figure IV-21 : Nano-objets obtenus par auto-assemblage dans l'eau du monoundécénoate.

#### **Rôle de l'eau :**

Les images de l'analyse TEM mettent en évidence le rôle de l'eau dans l'obtention des nano-objets par auto-assemblage. En effet, lors de l'analyse par TEM, l'échantillon est séché à l'air avant d'être analysé. Les images de la Figure IV-22 montrent que le fait d'éliminer l'eau par séchage modifie la forme et la taille des nano-objets. Leur taille est comprise entre 50 nm et 100 nm (Figure IV-22 a-d), bien inférieure aux dimensions des objets observés par cryo-TEM. Ce résultat montre que l'eau contribue dans l'auto-assemblage du MUDG.

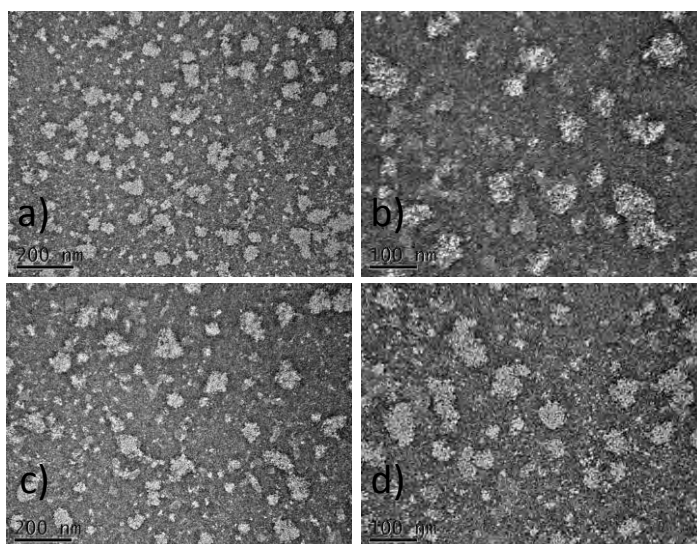


Figure IV-22 : Nano-objets de monoundécénoate de diglycérol (MUDG) analysé par TEM.

En microscopie AFM, les échantillons à 1 mg/mL sont déposés sur des lames de mica puis séchés. Le MUDG forme un recouvrement homogène en surface avec des agrégats plus épais.

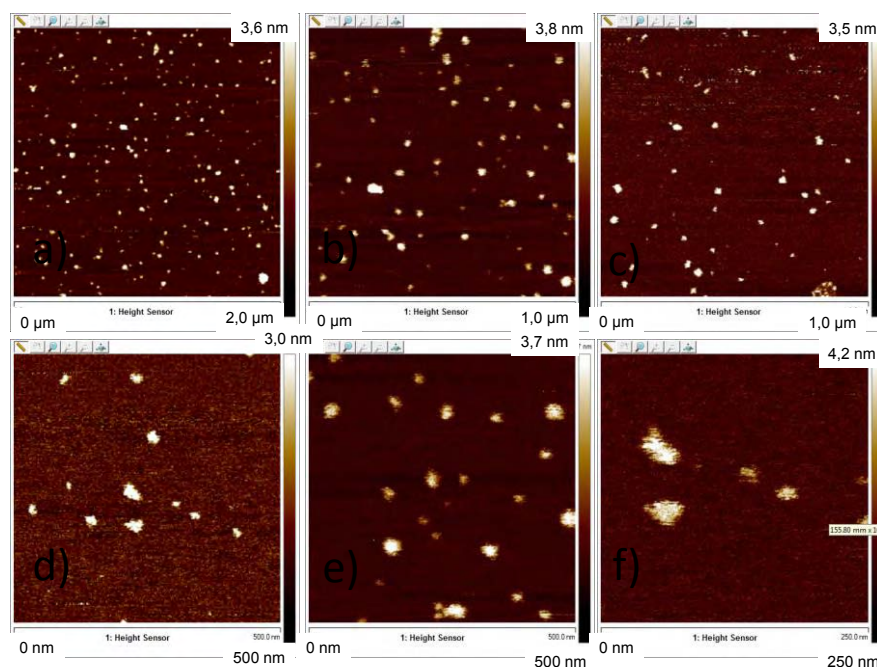


Figure IV-23 : Images de nano-objets monoundécénoate de diglycérol (MUDG) analysée par AFM.

### IV.3.3. Conclusion sur les propriétés interfaciales des molécules amphiphiles MUG et MUDG

Le MUG et le MUDG présentent des courbes de tension de surface similaires alors qu'ils ont des structures chimiques différentes. En effet, du point de vue de la structure chimique, le MUG et le MUDG ont des têtes polaires différentes et une même queue lipophile undécylénique portant une double liaison terminale. C'est cette queue hydrophobe qui fait office de point commun, est responsable du comportement à l'interface air/eau. L'étude en tensiométrie du MUG et du MUDG donnent des comportements proches de ceux établis pour les solvo-surfactifs [110], [114]. En effet, la tension de surface dans l'eau des solvo-surfactifs diminue et il se forme un pseudo-plateau [110], [114], [7], [6].

*Kumar et al.*, (1989) avaient remarqué cette propriété d'adsorption particulière du MUDG [36]. Cette propriété physico-chimique a été observée en comparant le MUDG avec le monolaurate de diglycérol qui est un très bon surfactif. Cette particularité du MUDG met en évidence le caractère original de la chaîne undécylénique. Nous tenons à préciser que les deux molécules pures (MUG et MUDG) présentent des organisations en milieu aqueux de types vésicules et agrégats qui sont régulièrement observées avec des molécules bolaamphiphiles (voir paragraphe IV.2). Cela contribue à la réflexion portant sur l'apport polaire de la double liaison terminale de la chaîne undécylénique. En considérant la polarité de cette fonction vinylique, alors le MUG et le MUDG peuvent être considérés comme des molécules bolaamphiphiles.

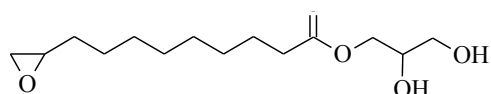
### IV.3.4. Le 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE)

Le MUGE (Figure IV-24) est un solide blanc. C'est une molécule bolaamphiphile. Il est fonctionnalisé à chaque extrémité par deux têtes polaires différentes et non ioniques (une fonction époxyde et la tête glycérol). Il est obtenu par époxydation de la double liaison terminale du MUG. L'échantillon avec lequel



cette étude a été réalisée présente une pureté de 95% déterminée en CPG de monoundécénoate de glycérol. Cette molécule bolaforme est un mélange de deux régioisomères constitué 77% de  $\alpha$ -MUGE et 23% de  $\beta$ -MUGE.

En plus de la tête polaire glycérol, le MUGE dispose d'une fonction époxyde en bout de chaîne. Cette fonction époxyde a des longueurs de liaisons C-C de 1,54 Å [179] et C-O de 1,47 Å [179] supérieures à celles de la double liaison carbone-carbone (C=C) qui est de 1,34 Å [179]. De ce fait, la fonction époxyde permet au MUGE d'avoir un volume molaire de 247,5 cm<sup>3</sup>/mol moins important que le MUG. Mais, il est plus polaire que les MUG et MUDG avec un LogP = 2,24. De plus, les deux têtes polaires sont espacées de huit carbones sur la chaîne hydrocarbonée. Cette fonction époxyde donne au MUGE une structure chimique unique.



10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE)

Figure IV-24 : Structure chimique du 10,11-époxymonoundécénoate de glycérol (MUGE).

#### IV.3.4.1. *Activité interfaciale du MUGE :*

La Figure IV-25 montre le profil et les formes des courbes de tension de surface du MUGE en fonction du Logarithme népérien de la concentration. A de faibles concentrations en MUGE, il y a réduction de la tension de surface suivi d'un léger changement de pente à  $\text{Ln}C = -8,24$  puis la tension interfaciale diminue jusqu'à la limite de la solubilité pour une tension superficielle de 38 mN/m. Il n'a pas été possible d'effectuer des mesures à de plus hautes concentrations et de déterminer une CAC. Cette molécule réduit très bien la tension interfaciale de l'eau. Cependant, la forme de la courbe de la tension interfaciale est complètement différente de celles du MUG et du MUDG.

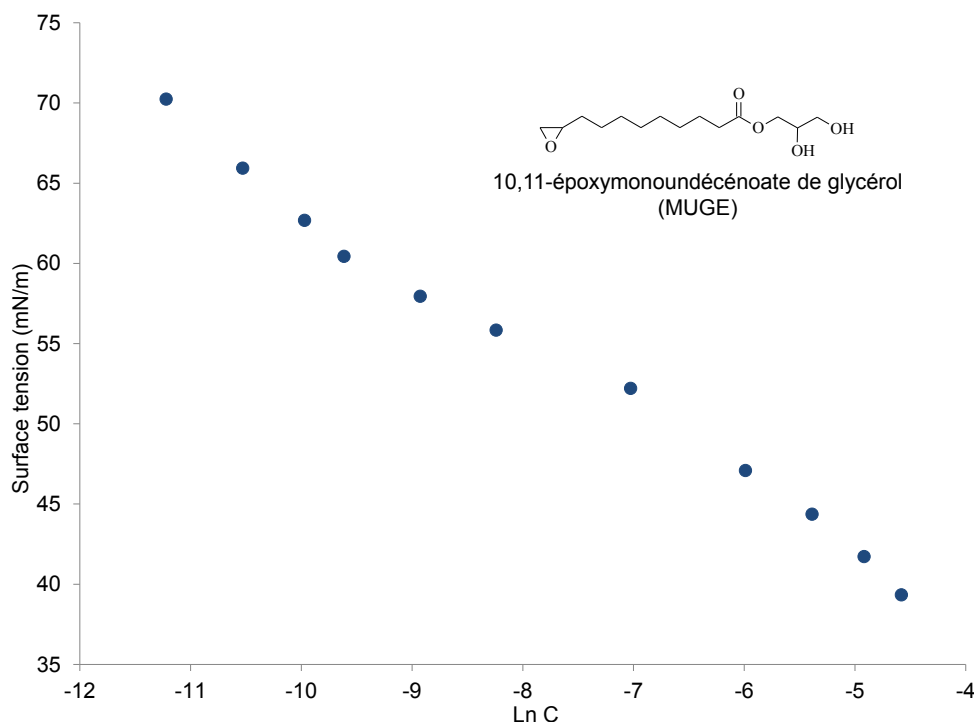


Figure IV-25 : Tension de surface (par la technique de la lame de Wilhemy) en fonction du Logarithme de la concentration (mg/mL) à 25°C.

En utilisant les données expérimentales de la Figure IV-25, il est possible de calculer l'excès de surface du MUGE donnant l'aire moléculaire (Tableau IV-3). Celle-ci est de 67,8 Å<sup>2</sup>. De la même façon que pour le MUG et le MUDG, nous avons calculé le paramètre de forme CPP (0,31) qui prédirait une organisation du MUGE en micelles.

Molécule	CAC/CMC (mmol/L)	CAC/CMC (mg/L)	Y <sub>cmc</sub> (mN/m)	A (Å <sup>2</sup> )	V <sub>m</sub> (Å <sup>3</sup> )	L (Å)	CCP	Géométrie
<chem>OCC(O)COC(=O)CCCCCCCCC1OCC1</chem> <b>MUGE</b>	-	-	-	67,8	242,6	14,15	0,31	Micelle sphérique

Tableau IV-3 : Propriétés physico-chimiques du MUGE à 25°C.

En comparant l'aire moléculaire calculée par l'équation de Gibbs à celle obtenue par modélisation (Figure IV-26), deux mécanismes d'adsorption semblent possibles : Soit le MUGE s'adsorbe à la surface de façon verticale en conformation allongée et alors, à la CAC, il est organisé en multicouches car l'aire calculée par modélisation (11 Å<sup>2</sup>) est très inférieure à celle calculée avec l'équation de Gibbs (67,8 Å<sup>2</sup>). soit il s'adsorbe « à plat » et à la CAC, il est organisé en monocouche. En effet, dans ce cas-là, l'aire moléculaire calculée par modélisation (~50 Å<sup>2</sup>) est proche de l'aire calculée avec l'équation de Gibbs. Dans ce second cas, le CPP avec une valeur de 0,3 prédit la formation de micelles qui devraient être visibles lors de futures analyses en cryo-microscopie électronique à transmission. Cette molécule bolaamphiphile peut former des objets de type nanotube comme les molécules bolaamphiphiles à groupement espaceur en C12 [146], [158].



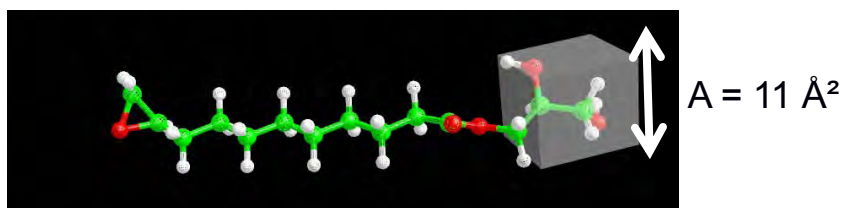


Figure IV-26 : Modélisation moléculaire du MUGE par en mécanique moléculaire (MM3) puis semi-empirique (PM6) avec modélisation implicite de l'eau par COSMO.

L'approfondissement du travail de caractérisation physico-chimique de ce composé bolaamphiphile par microscopie électronique et par AFM, suivant le schéma du MUG et du MUDG constitue une perspective de travail.

#### IV.3.5. Le 10-hydroxy-N-11-((2-hydroxyéthyl)amino)monoundécénoate de glycérol(bola éthanolamineglycérol)

Le bola éthanolamineglycérol est une molécule bolaforme. Il est obtenu par addition nucléophile de l'éthanolamine sur le MUGE étudié dans le paragraphe précédent, puis purifié. L'échantillon présente une pureté proche de 100% déterminée par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$ ). Il est constitué de deux têtes polaires (glycérol et hydroxyéthylamino) espacées par une chaîne lipophile à 8 carbones. La tête polaire hydroxyéthylamino occupe un volume molaire de  $298 \text{ cm}^3/\text{mol}$  et un  $\text{LogP} = 0,73$ . C'est une molécule plus polaire que les trois molécules précédentes (MUG, MUDG et MUGE) qui occupent un volume molaire encore plus important.

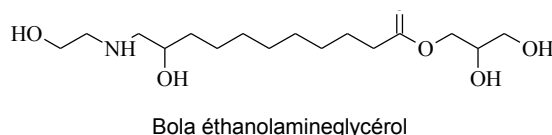
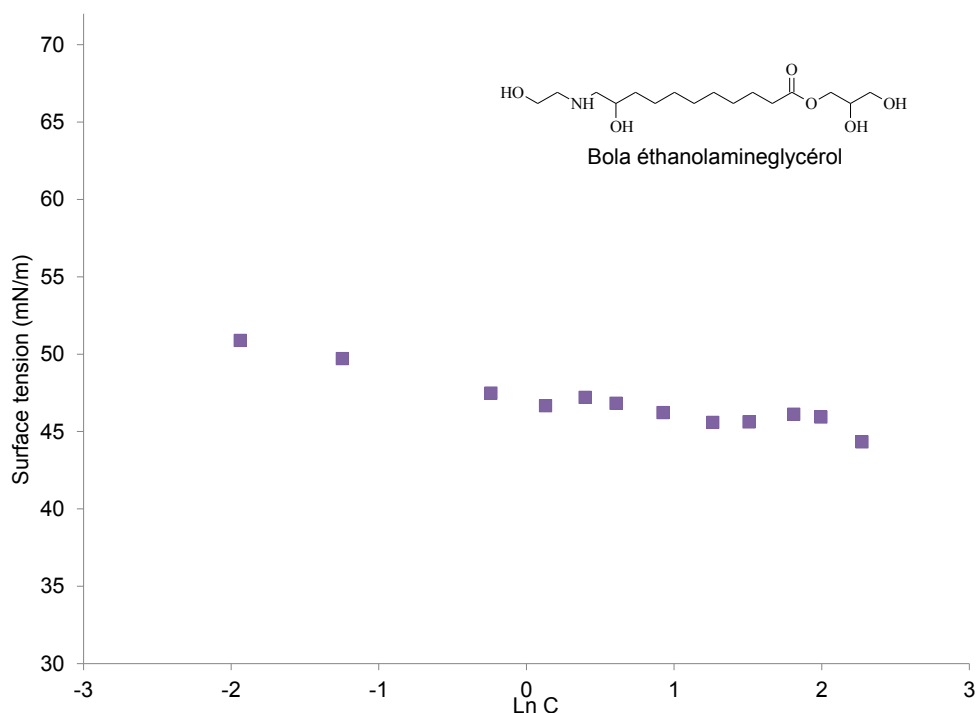


Figure IV-27 : Structure chimique du 10-hydroxy-N-11-((2-hydroxyéthyl)amino)monoundécénoate de glycérol(bola éthanolamineglycérol).

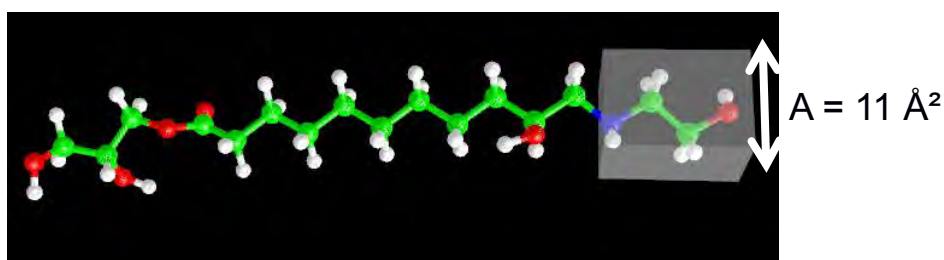
##### IV.3.5.1. Activité interfaciale :

La Figure IV-28 montre le profil de la courbe de tension de surface du bola éthanolamineglycérol en fonction du Logarithme népérien de la concentration. Le bola éthanolamineglycérol réduit la tension interfaciale de l'eau de  $72 \text{ mN/m}$  à  $45 \text{ mN/m}$ . La diminution de tension interfaciale n'est pas linéaire. Trois paliers sont identifiés :  $\text{LnC} = 0,13$ ,  $\text{LnC} = 1,51$  et  $\text{LnC} = 2,27$ . Le point  $\text{LnC} = 0,13$  correspond à la limite de la solubilité de la molécule. Malgré le fait que la limite de solubilité soit atteinte, le bola éthanolamineglycérol continue d'abaisser la tension superficielle de l'eau.

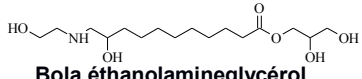


**Figure IV-28 : Tension de surface (par la technique de la lame de Wilhemy) en fonction du Logarithme de la concentration (mg/mL) à 25°C.**

Comme pour le MUGE, en utilisant les données expérimentales de la Figure IV-28, il est possible de calculer l'aire moléculaire à l'interface du bola éthanamineglycérol. Celle-ci est de 199,2 Å<sup>2</sup> (Tableau IV-4). En comparant cette valeur à celle obtenue par modélisation moléculaire (Figure IV-29) qui est de 11 Å<sup>2</sup>, lorsque la molécule est orientée verticalement ou d'environ 50 Å<sup>2</sup> lorsque la molécule est orientée à « plat », les valeurs calculées par modélisation sont très inférieures à celles calculées par l'équation de Gibbs. Cette molécule ne se comporte donc pas comme un surfactif. Le paramètre de forme CPP est 0,12 : il indique une géométrie micellaire. Les investigations de caractérisation physico-chimique de cette molécule bola doivent être poursuivies afin de mieux comprendre son comportement en milieu dilué. Ceci permettra de donner une qualification à cette molécule.



**Figure IV-29 : Modélisation moléculaire du bola éthanamineglycérol par en mécanique moléculaire (MM3) puis semi-empirique (PM6) avec modélisation implicite de l'eau par COSMO.**

Molécule	CAC/CMC (mmol/L)	CAC/CMC (mg/L)	$\gamma_{cmc}$ (mN/m)	A ( $\text{\AA}^2$ )	$V_m$ ( $\text{\AA}^3$ )	L ( $\text{\AA}$ )	CCP	Géométrie
 <b>Bola éthanolamineglycérol</b>	-	-	-	199,2	242,6	14,15	0,12	Micelle sphérique

**Tableau IV-4 : Propriétés physico-chimiques du bola éthanolamineglycérol à 25°C.**

L'approfondissement du travail de caractérisation physico-chimique de ce composé bola par microscopie électronique et par AFM, suivant le schéma suivi pour le MUG et le MUDG constitue une perspective de travail.

## IV.4. Etude physicochimique des systèmes binaires concentrés amphiphile/eau

Nous avons étudié ici les propriétés physico-chimiques de ces mêmes molécules en solution concentrée par l'étude du polymorphisme et des objets formés par les gels ou coagels des molécules amphiphiles dans l'eau par DSC et SAXS d'une part et d'autre part, la rétention d'eau par la détermination de la quantité d'eau retenue et le nombre de molécules d'eau liées.

### IV.4.1. Notion de polymorphisme

Le polymorphisme est la possibilité qu'une substance ou une molécule puisse cristalliser sous différentes formes. Il est dû aux nombreuses possibilités d'empilement ou arrangement particulier (lamellaire, cubique, cubique inversé, hexagonal) des chaînes latérales et de la tête polaire des surfactifs et des acides gras coexistant. La cristallisation et la fusion sont très utilisées pour caractériser le comportement thermique des monoglycérides et des huiles. Ces deux paramètres thermodynamiques permettent d'apprécier le polymorphisme de ces esters partiels ou totaux.

L'étude du polymorphisme des huiles, des monoglycérides purs et des mélanges de monoglycérides a montré que ces molécules ont un comportement thermique très intéressant. En effet, elles ont trois états cristallin  $\alpha$ ,  $\beta'$  et  $\beta$ . Les formes cristallines ou polymorphes moins stables sont les formes  $\alpha$  et  $\beta'$ . La forme  $\beta$  est la forme cristalline la plus stable. [180]–[183].

Dans l'eau, sous certaines conditions (température et vitesses de chauffage ou de refroidissement), les monoglycérides ont un comportement remarquable. En effet, ils ont la capacité de se structurer avec l'eau et de former des gels [181], [182], [184], [185]. Les différentes phases mésomorphes formées sont caractérisées par un comportement liquide et solide [186]. Le polymorphisme des monoglycérides dépend de la structure chimique, de la température, de la pression, du solvant, de la vitesse de cristallisation et des impuretés. Il existe plusieurs méthodes pour étudier et caractériser le polymorphisme d'un monoglycéride pur et gélifié : la rhéologie, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la diffractométrie de rayons X (DRX) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

#### IV.4.2. Notion de gel

Le gel est un matériau liquide semi-solide qui présente des propriétés originales. Il a la capacité de gonfler en présence d'un liquide. Du fait de leurs structures amphiphiles, il a été démontré que les monoglycérides saturés et monoinsaturés ont la capacité de s'auto-assembler avec l'eau pour donner des phases lamellaire, cubique et hexagonale [121]. Ce comportement a permis de mettre au point une méthode de structuration des produits alimentaires à faibles teneur en acide gras. Le point crucial de cette méthode dite « waterstructuring ». En effet, la cristallisation des monoglycérides dans l'eau donne un  $\alpha$ -gel à l'état liquide lamellaire cristallin ( $L\alpha$ ), à l'état dit coagel, où les molécules de monoglycérides ont formé un réseau en plaque de  $\beta$ -cristaux dans l'eau. Mais ces plaques de  $\beta$ -cristaux sont fragiles mais sont capables de contenir jusqu'à 50 fois leur propre poids sur l'eau.

Cette auto-organisation favorise la structuration avec l'eau et permet d'avoir deux types d'interaction entre les molécules du solvant polaire et la tête polaire du surfactif. *Ambrosi et al.*, (2004) [187] et *Shibukawa et al.*, (1999) [188] ont montré que l'étude de l'hydratation des surfactifs non-ioniques de type esters d'acide alkanoyl-6-O-ascorbique et des polymères respectivement donnent des coagels et des gels. La phase coagel peut adopter une structure de type lamellaire. L'organisation en phase lamellaire est constituée d'un empilement en feuillets séparés d'une mince couche d'eau. Cette eau est prise en sandwich entre les deux couches de tensio-actifs. De ce fait, il existe deux types de couches d'eau, une phase de molécules d'eau fortement liées et une phase de molécules d'eau libre [181], [188].

Plusieurs méthodes de modélisation ont été décrites pour expliquer la présence d'eau fortement liée et de l'eau libre dans la structuration des molécules amphiphiles. L'obtention des gels est fonction de la structure chimique et des propriétés physico-chimiques des molécules amphiphiles [188], [189].

Lors de notre étude, nous nous sommes focalisés sur deux techniques à savoir l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X aux petits angles pour étudier le polymorphisme et déterminer le type d'objet obtenu.

#### IV.4.3. Etude physico-chimique des systèmes concentrés MUG/eau

##### IV.4.3.1. Par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

###### IV.4.3.1.1. Polymorphisme des hydrogels

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique qui a déjà permis d'étudier et de quantifier le pourcentage d'eau fortement liée aux molécules amphiphiles [185], [190], [191]. L'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est effectuée pour chaque échantillon en quatre cycles. Deux cycles de - 80°C à 50°C et deux cycles de refroidissement de 50°C à - 80°C.

La Figure IV-30 montre les thermogrammes du monoundécénoate de glycérol pur et du monoundécénoate de glycérol à 60,61% massique dans l'eau ultra-pure. Le MUG pur possède deux pics

exothermiques aux températures respectives - 5,74°C et 13,02°C et un large pic de fusion dont le maximum est à 45,64°C. L'ajout de l'eau permet d'obtenir un gel et apporte un comportement différent du MUG pur. En effet, le gel à 60,61% massique a trois pics exothermiques dont les maximums sont -24,19°C, - 16,19°C et - 16,01°C et deux pics endothermiques dont les maximums sont 19,86°C et 23,12°C. À travers ces comportements complètement différents, nous voyons que le produit pur est déjà organisé et le fait d'ajouter de l'eau permet d'obtenir un gel organisé.

L'analyse des pics endothermiques au chauffage permet de mieux apprécier le polymorphisme entre le produit pur et le gel à 60,61% massique. En effet, le MUG pur adopte un seul pic endothermique 45,64°C. Cela montre que le MUG pur s'organise en une structure stable.

L'ajout d'eau modifie le comportement thermique du MUG. En effet, sur la Figure IV-30, en chauffant, nous observons deux pics endothermiques de l'échantillon contenant 60,61% massique de MUG. Le pic dont le maximum est à 2,3°C correspond à l'eau libre ou l'eau non liée aux monoglycérides. Les deux autres pics sont dus à l'effet de l'eau. En effet, une partie des 39,39% massique d'eau ajoutées va se lier fortement au MUG pour former le gel. Ce gel présente deux types de polymorphisme avec des pics de fusion à 19,89°C et à 23,12°C. Donc, l'eau ajoutée permet de réorganiser l'arrangement du MUG.

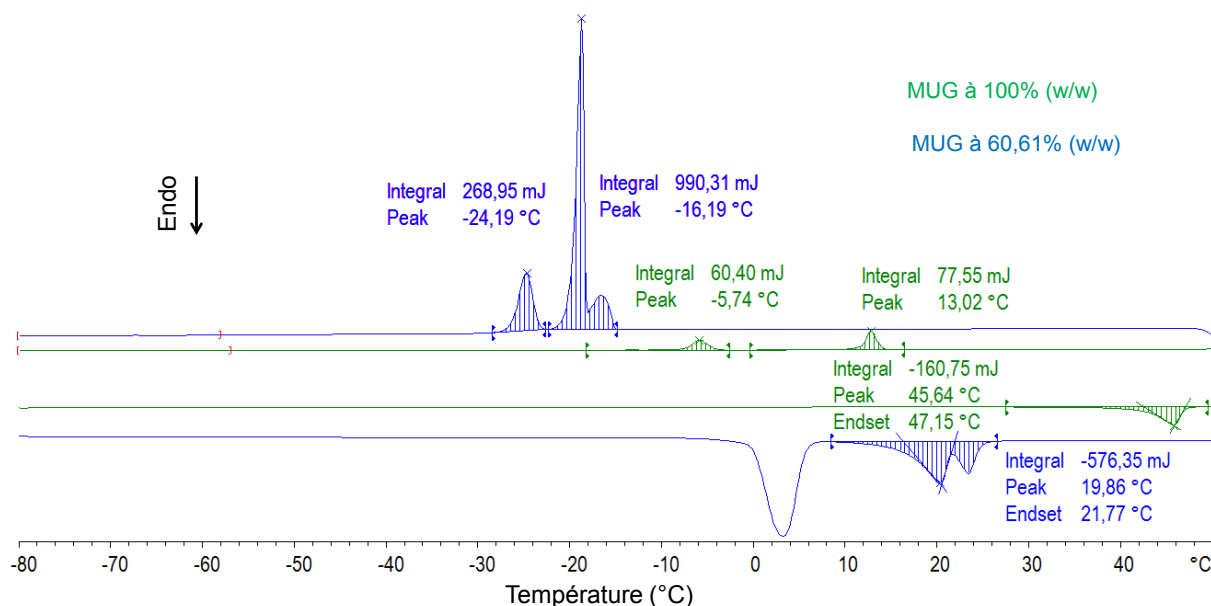


Figure IV-30 : Thermogramme des échantillons de MUG pur et de MUG à 60,61 % massique dans l'eau.

#### IV.4.3.1.2. Influence de la teneur en eau

La Figure IV-31 montre la variation de la température de fusion du MUG pur et gélifié en fonction de la concentration massique du MUG dans l'eau. Nous remarquons une diminution du point de fusion de 47°C à 22°C entre 100% et 60% massique en MUG. Ensuite, à partir de 50% massique en MUG, les points de fusion des gels de monoundécénoate de glycérol se stabilisent à 25°C. Nous pouvons dire que le MUG est organisé et que cette organisation est stable. L'ajout progressif de l'eau réorganise la structure ordonnée du

MUG pur en une structure gélifiée ordonnée et stable. Ce réarrangement se fait jusqu'à 50% massique de MUG où l'eau joue alors de rôle de plastifiant.

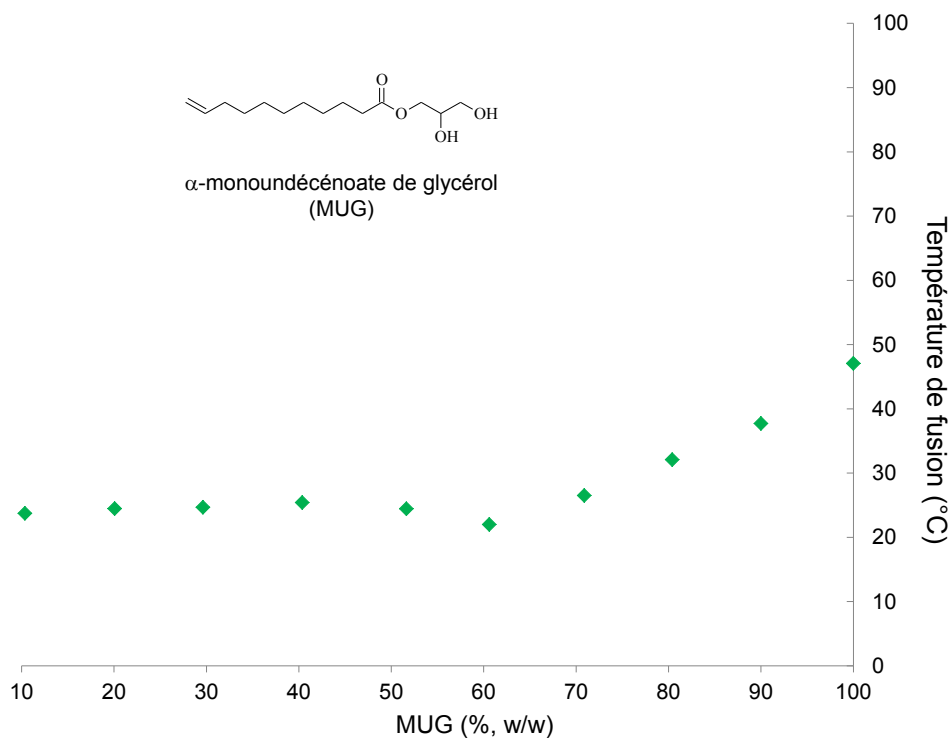


Figure IV-31 : Comportement thermique du monoundécénoate de glycérol (MUG) pur et gélifiés dans l'eau.

#### IV.4.3.1.3. Rétention d'eau

La Figure IV-32 montre les pics endothermique et exothermique du thermogramme obtenus par analyse DSC. La détermination du pourcentage d'eau fortement liée est obtenue par intégration du pic endothermique de l'eau libre à 0°C. Deux transitions sont caractéristiques : La fusion de l'eau libre dont le début de fonte est à 0°C et la fusion du gel à une température autre que celle de l'eau libre.

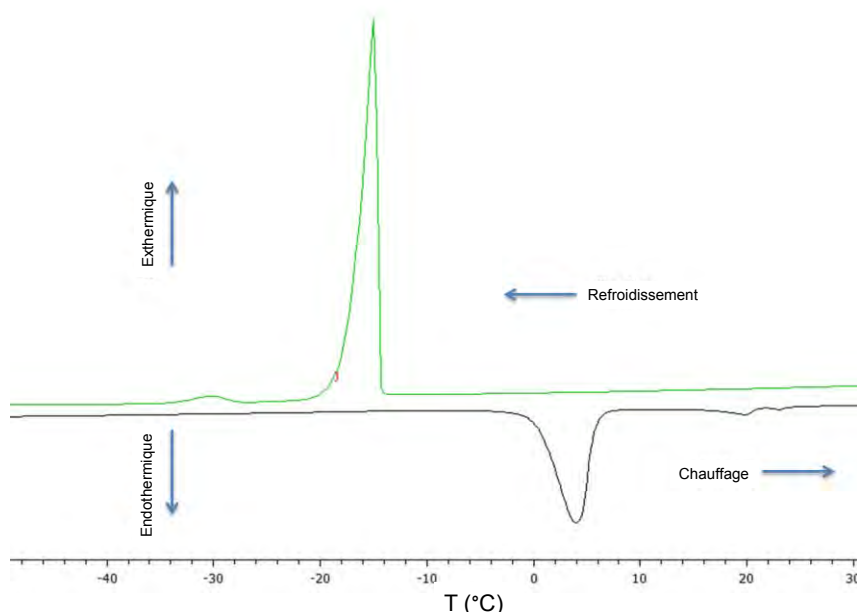


Figure IV-32 : Exemple de thermogramme du système MUG/eau 20/80 (w/w).

Le pourcentage d'eau fortement liée noté  $Wb$  (%), peut être calculé à partir de la diminution de l'aire du pic endothermique de la fusion de « l'eau libre » selon l'équation suivante [192] :

$$Wb(\%) = \frac{333,79 - \Delta H_{exp}}{333,79} (100 - P) \quad \text{équation IV-10}$$

Avec : 333,79 J/g l'enthalpie de fusion de l'eau pure [193],  $\Delta H_{exp}$  l'enthalpie expérimentale mesurée pour chaque échantillon et  $P$  la concentration du surfactif dans le coagel.

Le Tableau IV-5 donne le pourcentage massique ( $P$ ) du MUG dans l'eau, l'enthalpie de fusion de l'eau libre ( $\Delta H_{exp}$ , J.geau-1) obtenue par DSC. L'équation IV-10, nous a permis de déterminer le pourcentage d'eau fortement liée ( $Wb$ , %) et le nombre de molécules d'eau ( $N$ ) fortement liées par la tête polaire de MUG donné par l'équation IV-11. Le Tableau IV-5 regroupe les résultats obtenus par DSC.

molécule	P (w/w %)	$\Delta H_{exp}$ /Jg <sub>eau</sub>	Eau liée ( $W_b$ , %)	N
<chem>C=CCCCCCCCCCCC(=O)OCC(O)CO</chem> <b>MUG</b>	10,63	256,86	20,60	27,80
	20,08	209,26	29,82	21,31
	29,62	133,04	42,33	20,51
	40,36	55,36	49,75	17,69
	51,64	81,16	36,60	10,17
	60,61	110,60	26,34	6,24
	70,89	81,81	21,98	4,45
	80,39	46,44	16,89	3,01
	90,07	21,13	9,30	1,48
	100	0	0	0

Tableau IV-5 : Pourcentage massique ( $P$ , w/w %), enthalpie de fusion de l'eau libre ( $\Delta H_{exp}$ , J.geau-1), pourcentage de l'eau fortement liée ( $W_b$ , %) et le nombre de molécules d'eau fortement liée par molécule de MUG ( $N$ ).

La Figure IV-33 montre la variation du pourcentage d'eau fortement liée du monoundécénoate de glycérol en fonction de la concentration massique en monoundécénoate de glycérol. Elle montre que les coagels de compositions massiques comprises entre 10 % et 20 % retiennent au maximum 30 % des

molécules d'eau introduites. A partir de 70 % et plus, toute l'eau mise en contact avec le MUG se lie fortement à ce dernier. Cette eau se lie au solvo-surfactif par formation de liaisons de type hydrogène comme dans le cas des gels du 6-O-palmitate d'ascorbyle [194].

Pour des concentrations comprises entre 20 % et 70 %, on observe le maximum de molécules d'eau fortement liées. 49,73 % de molécule d'eau sont fortement liées pour une composition massique de 40 % en MUG. Les molécules MUG sont d'excellents rétenteurs d'eau en comparaison avec les molécules d'esters d'acide alkanoyl-6-O-ascorbique [187]. Cette performance se rapproche de celles des polymères amphiphiles tels que le polymère Toyopearl qui retiennent 56% et 61% molécule d'eau selon le type de polymère [188].

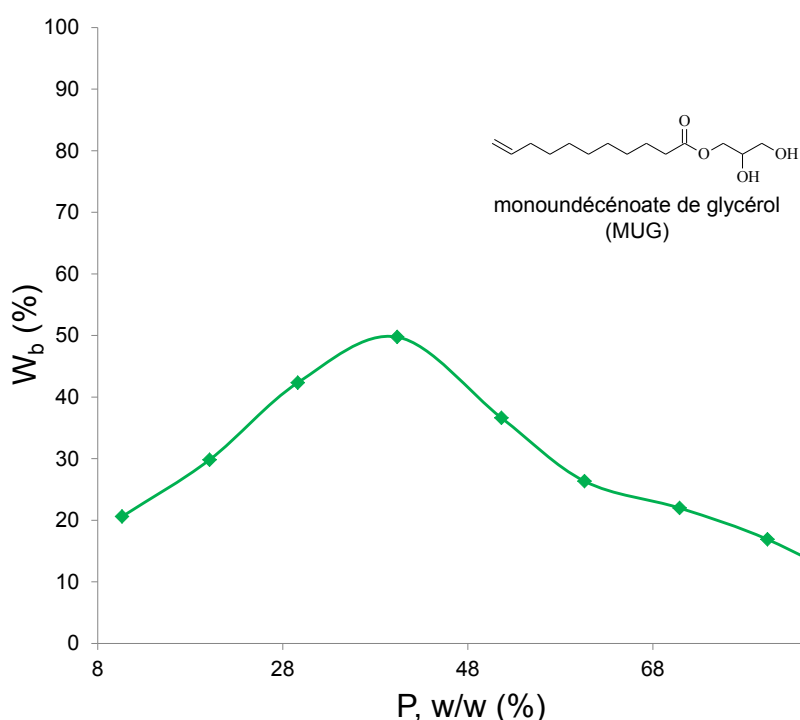


Figure IV-33 : Pourcentage d'eau fortement liée du MUG.

Nous avons calculé «  $N$  » le nombre de molécules d'eau fortement liée aux molécules de MUG suivant l'équation IV-11.

$$N = \frac{M_n * W_b}{M_w * P} \quad \text{équation IV-11}$$

Où,  $M_n$  et  $M_w$  sont les masses molaires respectives de l'eau et du MUG.

La Figure IV-34 montre le nombre de molécules d'eau liées par molécule de MUG. Le MUG montre une très bonne interaction avec les molécules d'eau. En effet, à MUG/eau = 20%, le nombre de molécule d'eau liée est de 21 molécules par molécule de MUG. C'est la quantité maximale de molécules d'eau qui se lient au MUG. Ce nombre de molécule d'eau fortement liées par molécule de MUG est supérieur au nombre de molécule d'eau liée à la vitamine C du 6-O-caprylinoate d'ascorbyle (10,6 molécule d'eau).



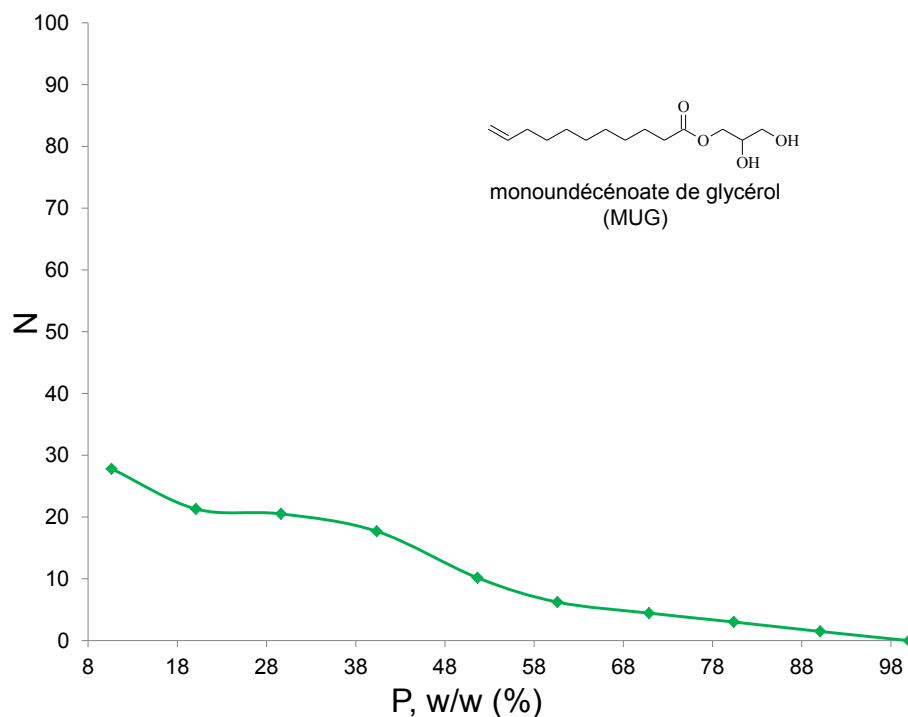


Figure IV-34 : Nombre de molécules d'eau fortement liée aux molécules de MUG.

#### IV.4.3.2. Analyse de MUG et des objets par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Les échantillons du solvo-surfactif MUG purs et gélifiés sont analysés par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Cette analyse a été réalisée, en collaboration avec l'équipe du Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux.

La diffusion des rayons X aux petits angles appelée aussi en anglais Small Angle X-ray Scattering (SAXS) est une technique très utilisée pour la caractérisation des gels. Elle permet de caractériser l'organisation des monoglycérides dans l'eau à l'état concentré. Les analyses SAXS sont réalisées en suivant le programme suivant qui a été élaboré à partir des données calorimétriques :

- Chauffage : mesures à 10°C, 70°C
- Refroidissement : mesures à 5°C.

L'analyse de l'échantillon en SAXS est réalisée de la façon suivante : l'échantillon préparé est d'abord chauffé à 10°C (SAXS à 10°C), puis chauffé à 70°C (SAXS à 70°C) et enfin, il est refroidi à 5°C (SAXS à 5°C). L'intérêt est de réaliser des mesures avant et après chaque changement d'état, et de vérifier la réversibilité de ces changements d'état.

L'équation IV-12 nous donne accès à la distance interlamellaire «  $d$  ».

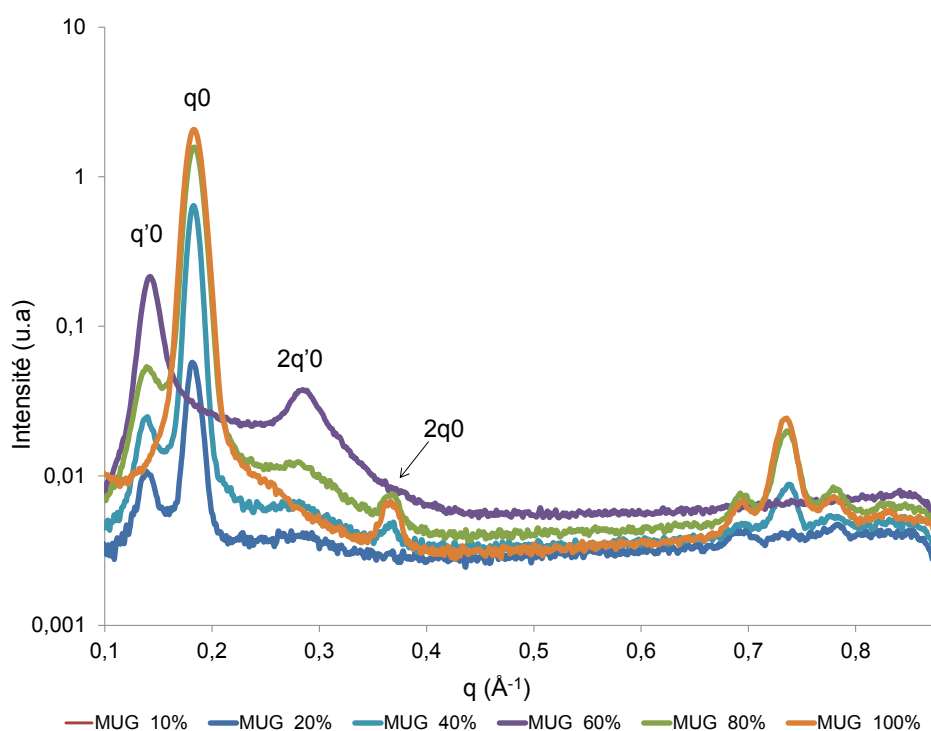
$$d \text{ (Å)} = \frac{2\pi}{q}$$

équation IV-12

Avec  $q$  le module du vecteur d'onde de diffusion.

De ce fait, nous avons analysé par SAXS le MUG pur et les différents gels de MUG dans l'eau. Les Figures IV-33, IV-34 et IV-35 représentent la variation de l'intensité ( $I$ ) en fonction de  $q$ , le module du vecteur d'onde de diffusion.

A partir des pics de diffusion, nous distinguons deux types de valeurs de module du vecteur d'onde de diffusion  $q_0$  et  $q'_0$  des échantillons aux températures 10°C (Figure IV-35) et 5°C (Figure IV-37). Les valeurs du module du vecteur d'onde de diffusion  $q_0$  sont 0,185; 0,368; 0,532 et 0,737 et les valeurs du module du vecteur d'onde de diffusion  $q'_0$  sont 0,143 et 0,285. La succession des pics de diffusion est la suivante :  $q_0$ ,  $2q_0$ ,  $3q_0$  suivit une organisation de type lamellaire. Le Tableau IV-6 regroupe les valeurs des modules des vecteurs d'onde de diffusions.



**Figure IV-35 : Organisation et effet de la teneur en eau sur le MUG pur chauffé à 10°C.**

Dans les échantillons 20%, 40% et 80% en MUG (Figure IV-35), nous avons la coexistence de deux phases lamellaires. En effet, sur les mêmes échantillons nous avons la présence de  $q_0$  et  $q'_0$ . Cependant des pics de diffusion à  $q = 0,689$  ;  $q = 0,732$ ,  $q = 0,737$  et  $q = 0,772$  sont observés et non identifiés. Ils correspondent à un autre type d'organisation.

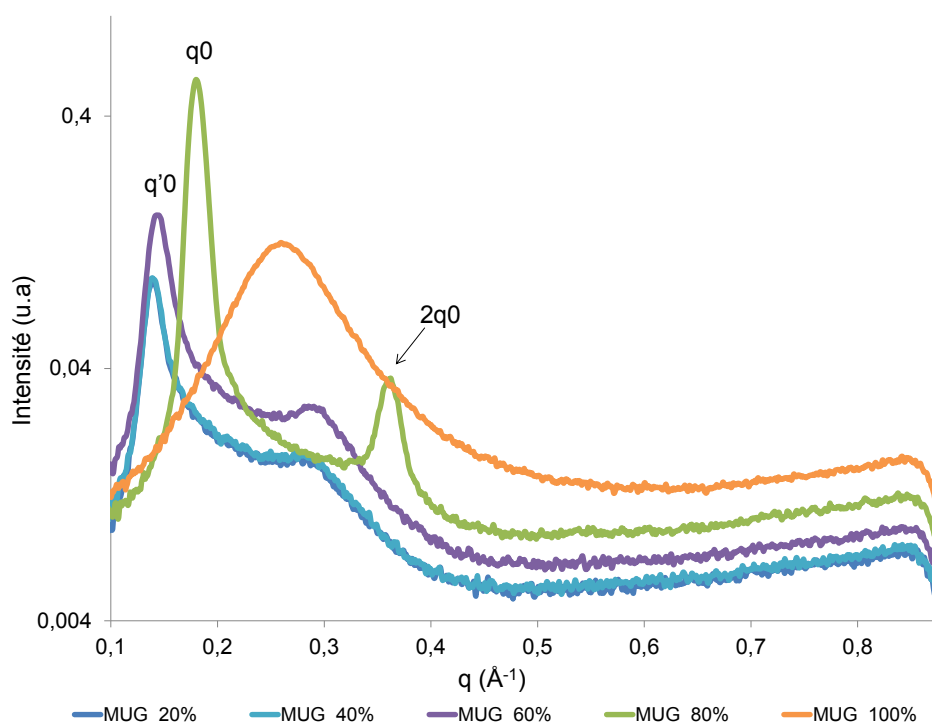


Figure IV-36 : Effet de la teneur en eau sur le MUG pur chauffé à 70°C par analyse SAXS.

MUG (80-100%, w/w)		MUG (20-60%, w/w)	
$q_0$ (Å <sup>-1</sup> )	$d$ (Å)	$q'_0$ (Å <sup>-1</sup> )	$d'$ (Å)
0,185	35,1	0,143	46
0,367		0,285	
0,532		-	

Tableau IV-6 : Modules des vecteurs d'onde de diffusion du MUG pur et gélifiés dans l'eau obtenu par SAXS ( $q$  correspond MUG pur et  $q'$  correspond MUG gélifié).

La Figure IV-36 montre l'organisation en fonction de la teneur en MUG dans eau à 70°C. À cette température, le MUG est à l'état liquide. De ce fait, nous n'avons plus l'organisation observée aux températures 5°C et 10°C. D'où le large pic du MUG pur (Figure IV-36). Or, pour les échantillons gélifiés, nous observons les deux modules du vecteur d'onde de diffusion  $q_0$  et  $q'_0$  aux mêmes valeurs que précédent (Tableau IV-6),  $q_0$  pour les gels compris entre 80% et 100% et  $q'_0$  pour les gels dont la concentration est entre 20% et 60%. Nous remarquons aussi que le fait de chauffer les gels permet d'obtenir des gels constitués d'une seule phase lamellaire. Ainsi, nous pouvons voir que le gel à 80% en MUG adopte une structure lamellaire de type  $q_0$  et les gels de 20% à 60% en MUG adoptent une structure lamellaire de type  $q'_0$ .

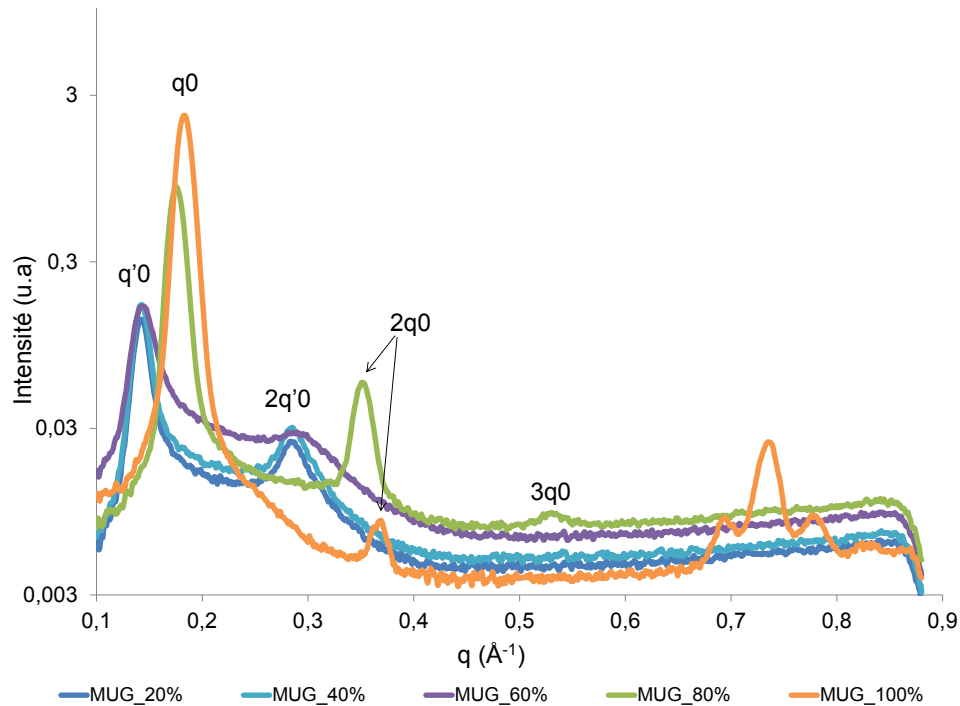


Figure IV-37 : Effet de la teneur en eau sur le MUG pur chauffé à 5°C par analyse SAXS.

À partir de l'équation IV-12, nous avons déterminé la distance interlamellaire. Ainsi, le MUG pur et le gel à 80 % en MUG est organisé en phase lamellaire avec une distance interlamellaire  $d = 35,10 \text{ \AA}$ . Les gels avec des concentrations en MUG entre 20% et 60% ont une distance interlamellaire  $d' = 46 \text{ \AA}$ . Donc, le MUG pur est constitué d'une superposition de lamelles comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-38 (a) et les gels sont constitués d'une superposition de lamelles contenant de l'eau intercalée entre les lamelles (Figure IV-38 b).

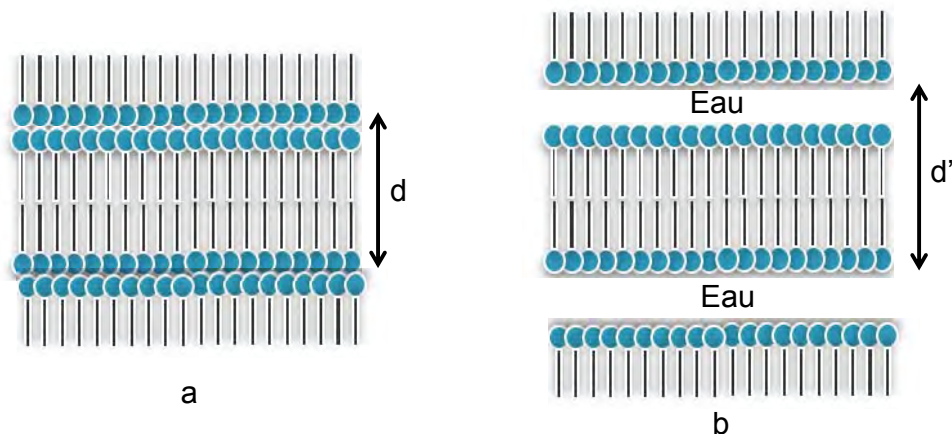


Figure IV-38 : Schéma d'organisation en phase lamellaire sans eau (a) et avec eau (b).

Lorsque l'on ajoute de l'eau, le comportement dépend de la température et de la teneur en eau dans le gel. Dans la majorité des cas, deux phases lamellaires sont en coexistence comme nous le voyons sur la Figure IV-39. Cette figure présente la variation de la distance interlamellaire en fonction de la composition

massique du MUG dans l'eau. Les deux phases lamellaires obtenues ont des distances interlamellaires respectivement égales à  $d \approx 35 \text{ \AA}$  et à  $d' \approx 46 \text{ \AA}$ .

En chauffant à  $70^\circ\text{C}$ , la structure lamellaire dont  $d = 35 \text{ \AA}$  présente dans les gels de compositions massiques respectives 49,3%, 38,4% et 20,75% disparaît. Il ne reste que la structure lamellaire dont le «  $d'$  » est égal  $46 \text{ \AA}$ . Ceci est en désaccord avec les analyses calorimétriques qui montrent qu'à cette température le gel est totalement fondu. On ne devrait donc pas retrouver d'organisation de type lamellaire. Cette différence nécessite des expériences complémentaires de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

Pour des quantités en MUG de l'ordre de 75,31% massique à cette température ( $70^\circ\text{C}$ ), la structure du MUG gélifié se réorganise et semble donner la structure lamellaire de  $d=35,1 \text{ \AA}$ . En effet, à  $70^\circ\text{C}$ , le MUG pur est totalement fondu. En contact avec l'eau, le MUG liquide va s'auto-organiser en phase lamellaire. En effet, le MUG retient 49,75% d'eau (composition massique). Lorsque le système est refroidi à  $5^\circ\text{C}$ , le gel est tellement stable que la distance interlamellaire reste inchangée ( $35,1 \text{ \AA}$ ).

Pour la composition massique 49.03% en MUG, une seule phase semble présente ( $d = 42,45 \text{ \AA}$ ). Elle gonfle légèrement au chauffage ( $d = 44,5 \text{ \AA}$ ) puis reste constante lors du refroidissement ( $d = 44,5 \text{ \AA}$ ). A cette composition en MUG, toute l'eau introduite se lie parfaitement et totalement avec le MUG. Cette quantité d'eau correspond à la quantité maximum que peut emmagasiner le MUG en phase aqueuse.

Nous constatons qu'il existe un changement de comportement des systèmes gélifiés pour une teneur en MUG inférieure à 50%. La structure gonflée semble plus stable pour des teneurs inférieures ou égale à 50% en MUG. Pour des teneurs supérieures à 60% en MUG, toute l'eau introduite est de l'eau fortement liée au MUG. Elle donne un gel contenant deux organisations lamellaires comme les gels contenant du MUG inférieur à 50%.

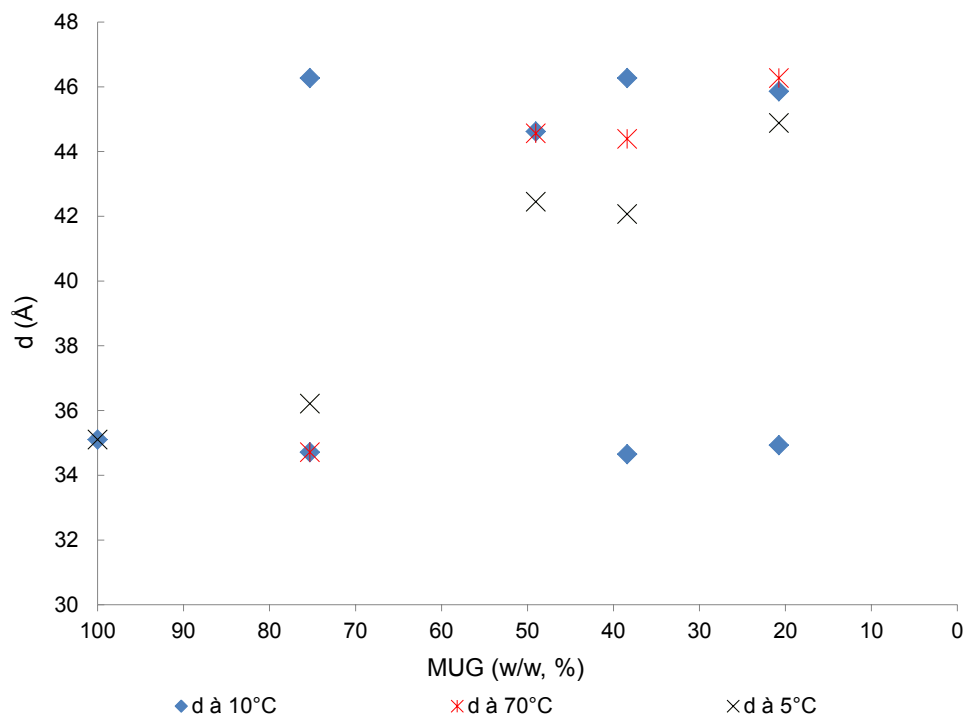


Figure IV-39 : Influence de la périodicité lamellaire en fonction de la teneur en MUG.

#### IV.4.4. Etude physico-chimique des systèmes concentrés MUDG/eau

##### IV.4.4.1. Par calorimétrie différentielle (DSC)

###### IV.4.4.1.1. Polymorphisme

La Figure IV-40 montre les thermogrammes du monoundécénoate de diglycérol pur et gélifié à 70 % massique dans l'eau ultra-pure. Le MUDG pur a trois pics exothermiques aux températures respectives - 49,14°C, - 28,45°C et - 17,94°C et deux larges pics endothermiques dont le maximum sont à - 42,71°C et à - 10,42°C. L'ajout de l'eau modifie le comportement thermique du MUDG car elle permet d'obtenir un gel possédant deux pics exothermiques dont les maximums sont -32,86°C et - 15,73°C et deux pics endothermiques moins larges dont les maximums sont - 29,61°C et - 1,09°C. À travers ces comportements complètement différents, nous voyons que le produit pur est déjà organisé et le fait d'ajouter de l'eau permet d'obtenir des gels organisés.

Tout comme le comportement du MUG pur et gélifié, le MUDG pur et gélifié montre aussi des comportements thermiques très intéressants. Les comportements thermiques sont totalement différents comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-40. L'eau ajoutée va se lier fortement au MUDG pour donner un gel structuré et ordonné. De plus l'eau ajoutée permet d'une part, de réorganiser l'arrangement du MUDG pur pour donner des polymorphismes aux larges pics et d'autre part, elle permet aussi d'augmenter la température des pics de fusions du MUDG pur. En effet, l'ajout de l'eau permet d'obtenir des pics de température de fusion de - 29,61°C et - 1,09°C. Ces températures de fusion varient en fonction de la quantité d'eau.

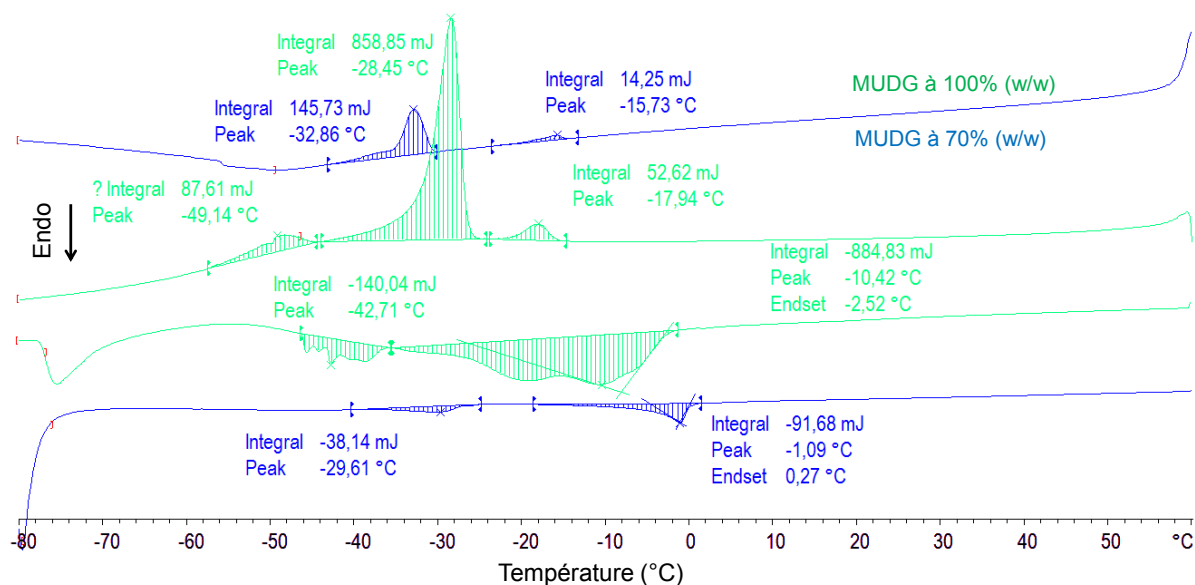


Figure IV-40 : Thermogramme des échantillons de MUDG pur et de MUDG à 70 % massique dans l'eau.

#### IV.4.4.1.2. Influence de la teneur en eau

La Figure IV-41 présente la variation de la température de fusion en fonction de la concentration massique en MUDG. Le comportement du MUDG est similaire au comportement thermique du MUG mais les températures sont plus basses de l'ordre de  $-2^{\circ}\text{C}$ . La température de fusion du MUDG pur est de  $-2,07^{\circ}\text{C}$ . C'est un liquide jaunâtre à  $25^{\circ}\text{C}$ . L'ajout de l'eau entraîne un comportement différent de celui du MUG avec l'eau et différent du MUDG pur. En effet, l'ajout de l'eau permet de diminuer la température de fusion de  $-2,87^{\circ}\text{C}$  (MUGDG pur) à  $-26,66^{\circ}\text{C}$  à  $67,98$  (w/w, MUDG/eau). Puis, la température se stabilise autour de  $-24^{\circ}\text{C}$  à  $58,7\%$  en MUDG.

Nous pouvons dire que le MUDG est aussi organisé comme le MUG et cette organisation est stable. L'ajout progressif de l'eau réorganise la structure ordonnée initiale du MUDG pur en une structure gélifiée ordonnée et stable. Ce réarrangement se fait jusqu'à  $58,7\%$  massique de MUDG.

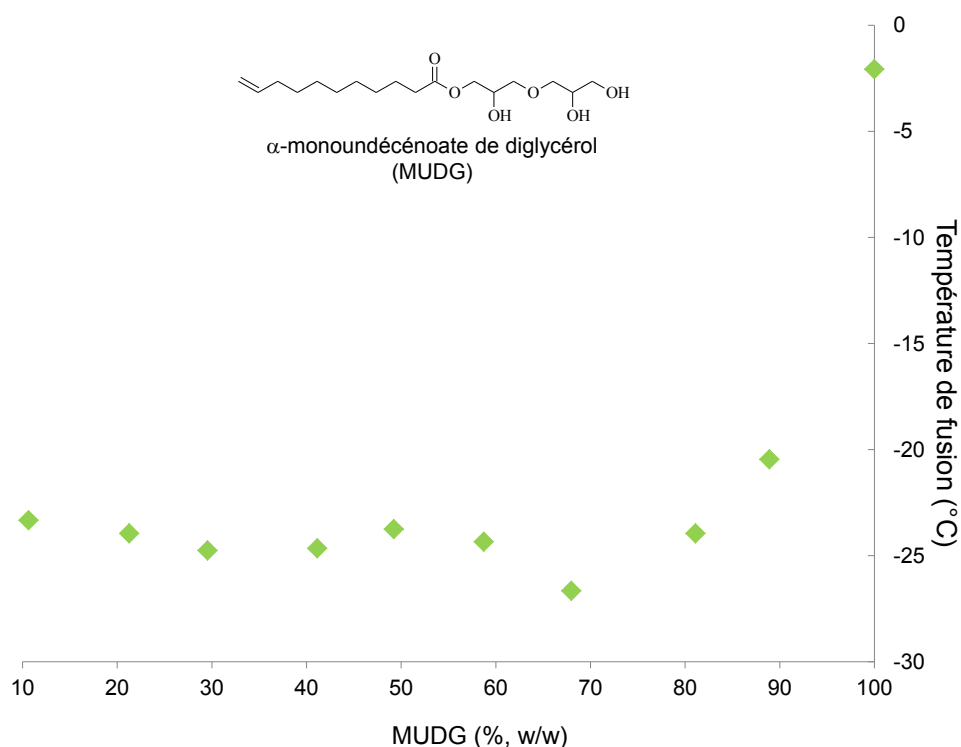


Figure IV-41 : Comportement thermique du monoundécénoate de diglycérol (MUDG) pur et gélifié dans l'eau.

Nous voyons que le polymorphisme est fonction de la polarité de tête polaire du solvo-surfactif et de l'affinité de cette dernière avec l'eau. L'auto-assemblage de ces molécules bolaformes avec l'eau impose une organisation unique caractérisée par le point de fusion qui lui est propre.

#### IV.4.4.1.3. Rétention d'eau

Le Tableau IV-7 donne le pourcentage massique (P) du MUDG dans l'eau, l'enthalpie de fusion de l'eau libre ( $\Delta H_{\text{exp}}$ , J.geau-1) obtenue par DSC.

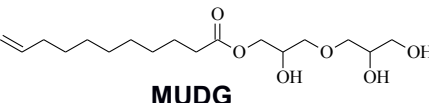
Molécule	P (w/w %)	$\Delta H_{\text{exp}} / \text{Jg}^{-1}_{\text{eau}}$	$W_b$ (%)	N
 MUDG	10,37	241,99	24,65	43,88
	20	56,34	56,34	48,93
	30	54,45	54,45	34,04
	40	48,78	48,67	21,9
	50	63,16	40,54	14,97
	58,25	30,63	37,92	12,02
	68,47	19,73	29,67	8,00
	72,94	10,12	26,24	6,64
	81,1	7,96	18,45	4,2
	88,91	0	11,09	2,3
	100	0	0	0

Tableau IV-7 : Pourcentage massique (P, w/w %), enthalpie de fusion de l'eau libre ( $\Delta H_{\text{exp}}$ , J.geau-1), pourcentage de l'eau fortement liée ( $W_b$ , %) et le nombre de molécules d'eau fortement liée par molécule de MUDG (N).



La Figure IV-42 montre que le MUDG retient deux fois plus d'eau que le MUG. Pour une composition massique en MUDG/eau = 20%, on observe une rétention de 56,34% d'eau. Cette différence est essentiellement due à la différence de tête polaire entre les deux solvo-surfactifs. De plus comme on peut le voir sur la Figure IV-42, lorsque le solvo-surfactif MUDG est concentré à 60% et plus, toute l'eau introduite se convertit en eau fortement liée. Visuellement, la solution devient de plus en plus visqueuse. Cette molécule a une très forte affinité avec l'eau.

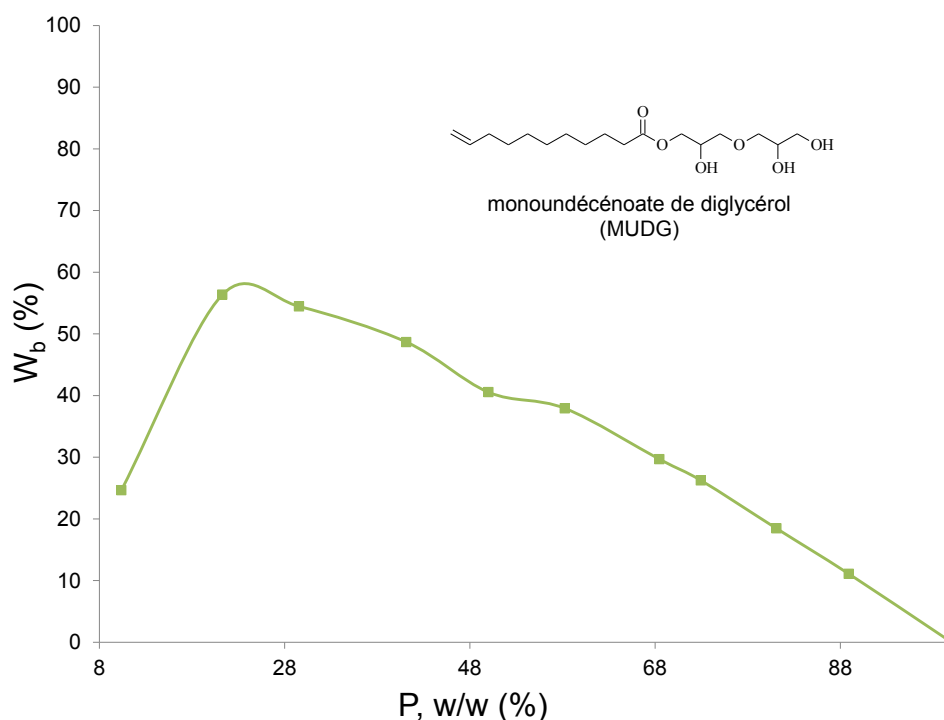


Figure IV-42 : Pourcentage d'eau fortement liée du MUDG.

Comme le MUG, nous observons que le MUDG (Figure IV-43) retient aussi des molécules d'eau. En effet, le MUDG se lie à 49 molécules d'eau soit environ 30 molécules d'eau de plus que le MUG pour la même quantité en solvo-surfactif. Si l'interaction de molécules d'eau avec le MUG et le MUDG est localisée au niveau de leur tête polaire respective, il faut considérer que le MUDG est plus propice à établir la rétention de molécules d'eau par ces trois fonctions OH libres et un pont éther accepteur de liaison hydrogène contre deux fonctions OH libres dans le MUG. La fonction éther est assimilée à une liaison qui donne une mobilité au glycérol non-estérifié du diglycérol du MUDG. De ce fait, la tête diglycérol peut interagir avec une plus grande quantité de molécule d'eau.

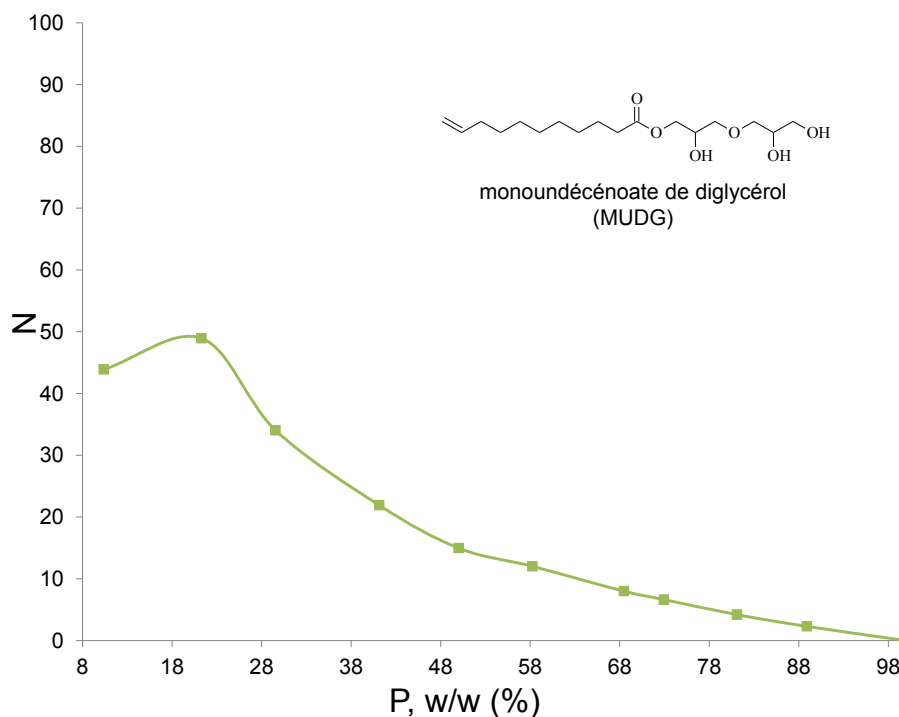


Figure IV-43 : Nombre de molécules d'eau fortement liée aux molécules de MUDG.

#### IV.4.5. Etude physico-chimique des systèmes concentrés MUGE/eau

##### IV.4.5.1. Par calorimétrie différentielle (DSC)

##### IV.4.5.1.1. Polymorphisme

La Figure IV-44 montre les thermogrammes du 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (MUGE) pur et gélifié à 62,21% massique dans l'eau ultra-pure. Le MUGE pur possède un pic exothermique à  $-1,49^{\circ}\text{C}$  et deux larges pics endothermiques dont les maximums sont à  $-28,11^{\circ}\text{C}$  et à  $-33,26^{\circ}\text{C}$ . L'ajout de l'eau permet d'obtenir des gels et modifie ainsi le comportement thermique du MUGE pur. En effet, elle permet d'obtenir un gel possédant deux pics de cristallisation dont les maximums sont à  $-14^{\circ}\text{C}$  et à  $1,41^{\circ}\text{C}$  et un large pic de fusion dont le maximum est à  $2,16^{\circ}\text{C}$ . Les comportements thermiques du MUGE pur et gélifié sont complètement différents des MUG pur et gélifié et des MUDG pur et gélifié. Cette différence est essentiellement due à la différence de structures, de leurs interactions avec l'eau et le type d'objets formés par MUGE avec l'eau.

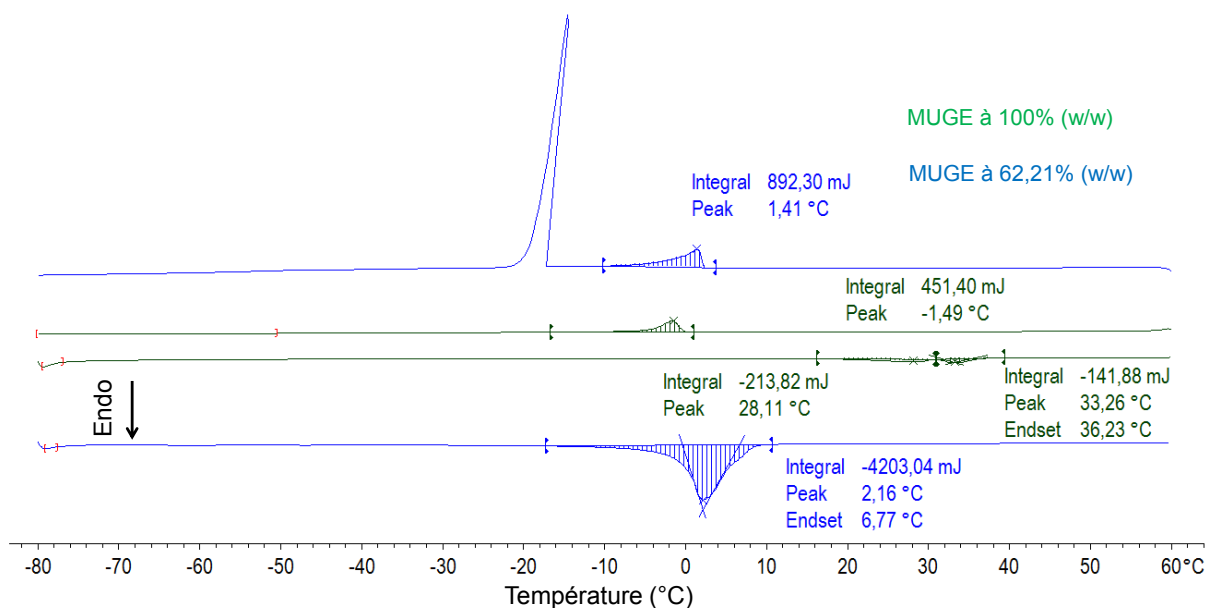


Figure IV-44 : Thermogramme des échantillons de MUGE pur et de MUGE à 62,21 % massique dans l'eau.

#### IV.4.5.1.2. Influence de la teneur en eau

L'ajout d'une deuxième tête polaire époxyde par réaction d'époxydation de la double liaison terminale du MUG donne une molécule bolaamphiphile (MUGE) qui a un comportement polymorphe très différent. En effet, d'après la Figure IV-45, les différents points de fusion de MUGE pur et gélifié diminuent de 36,33°C à 8°C entre 100 et 62% w/w en MUGE. Cette température se stabilise autour de 8°C entre 62% et 10% en MUGE. L'eau joue un rôle essentiel dans le polymorphisme du gel de MUGE. En effet, l'addition de 0 à 40% massique d'eau organise et réorganise le système du gel puis l'arrangement du gel se stabilise pour donner un objet ordonné avec un point de fusion autour de 7°C. Les températures de fusion du MUGE sont très inférieures aux températures de fusion de MUG.

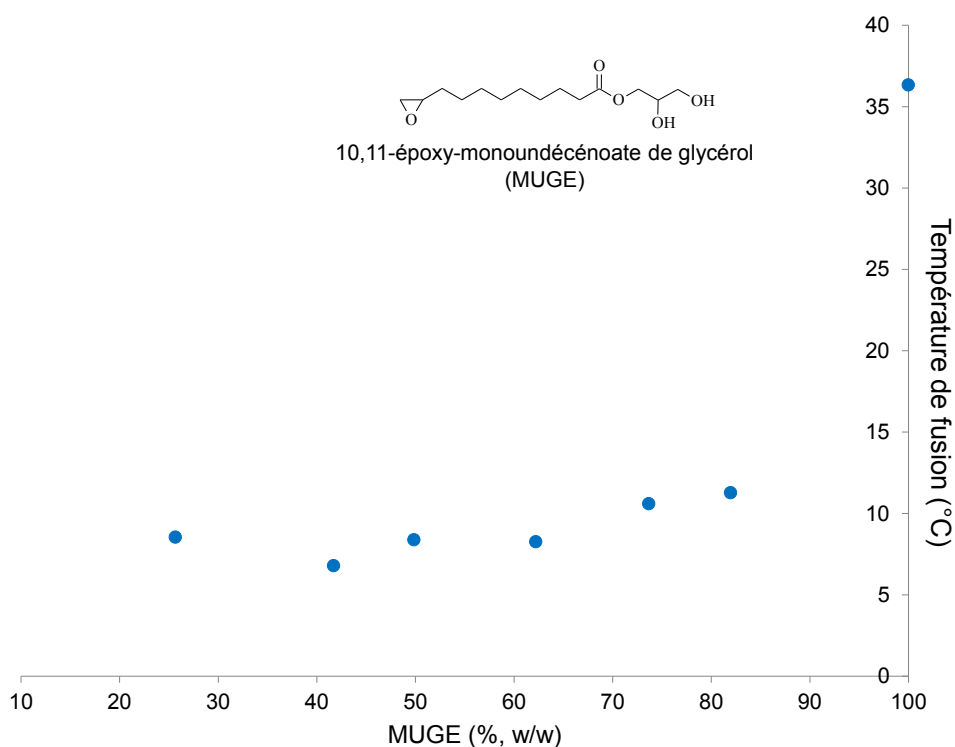


Figure IV-45 : Comportement thermique du 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (MUGE) pur et gélifié dans l'eau.

#### IV.4.5.1.3. Rétention d'eau

Le Tableau IV-8 donne le pourcentage massique (P) du MUGE dans l'eau, l'enthalpie de fusion de l'eau libre ( $\Delta H_{\text{exp}}$ , J.geau-1) obtenue par DSC.

Molécule	P (w/w %)	$\Delta H_{\text{exp}}$ /Jg <sub>eau</sub> <sup>-1</sup>	W <sub>b</sub> (%)	N
<chem>OCC(O)COC(=O)CCCCCCCCC1OCC1</chem> <b>MUGE</b>	8,17	121,19	58,49	109,16
	20,03	101,88	55,56	42,27
	25,66	42,31	64,91	38,56
	41,71	72,35	45,65	16,68
	49,85	62,28	40,79	12,47
	62,21	48,42	32,31	7,92
	73,67	13,09	25,30	5,23
	81,97	6,09	17,70	3,29
	100	0	0	0

Tableau IV-8 : Pourcentage massique (P, w/w %), enthalpie de fusion de l'eau libre ( $\Delta H_{\text{exp}}$ , J.geau-1), pourcentage de l'eau fortement liée (W<sub>b</sub>, %) et le nombre de molécules d'eau fortement liée par molécule de MUGE (N).

Dans le cas du MUGE (Figure IV-46), l'ajout de la deuxième tête polaire époxyde permet d'augmenter significativement le pourcentage d'eau fortement liée. A partir de la composition massique MUGE/eau = 20%, le pourcentage de molécule d'eau fortement liée est 55,56%. Le MUGE retient le double de molécule d'eau du MUG. Ici nous pouvons bien apprécier l'influence de la structure chimique du solvo-surfactif bolaamphiphile sur les propriétés physico-chimiques de cette dernière. La modification de la double liaison terminale en fonction époxyde améliore la rétention d'eau. Ainsi, la deuxième tête polaire époxyde contribue

à la rétention des molécules d'eau au même titre que la tête glycérol mais avec une ampleur améliorée. Le MUGE retient une quantité similaire ou proche du MUDG à concentration massique égale. Par exemple à MUGE/eau = 20% et à MUDG/eau = 20%, ils retiennent respectivement 55,56% et 56,34% molécule d'eau.

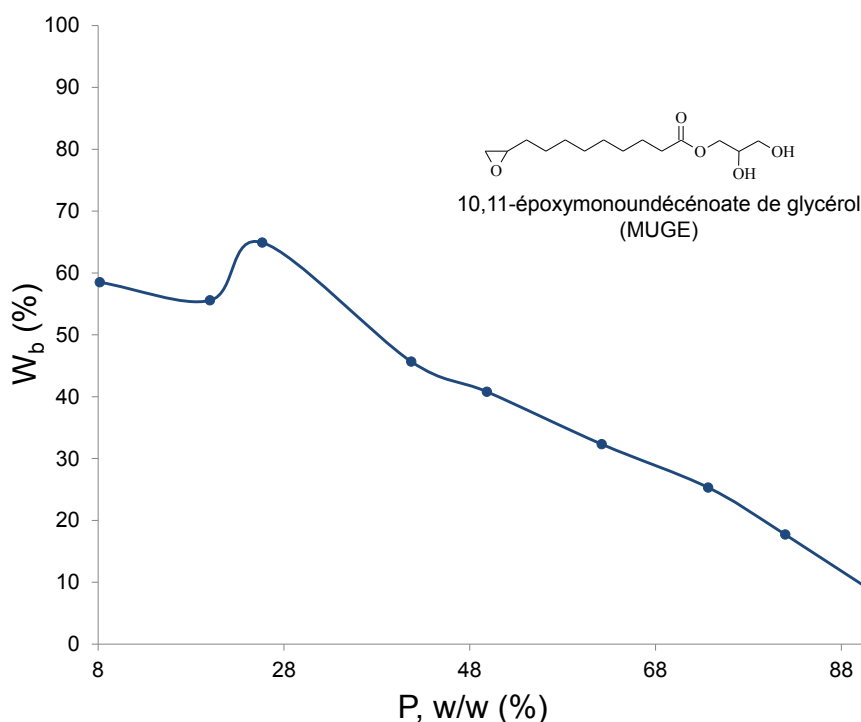


Figure IV-46 : Pourcentage d'eau fortement liée au MUGE.

Les résultats obtenus pour le MUGE sont donnés sur la Figure IV-47. Elle montre que le MUGE se lie à 42 molécules d'eau. Soit deux fois le nombre de molécules d'eau liée au MUG et presque égal au nombre de molécule d'eau liée à la tête diglycérol du MUDG. Le site époxy est de nature électrophile. Il capte les molécules nucléophiles de l'eau. Le passage du site éthylénique dans le MUG au site époxy dans le MUGE contribue à démontrer le pouvoir rétenteur d'eau exercé par ces petites molécules bolaamphiphiles simples à chaîne hydrocarbonée identique. Ces objets ont la capacité de se lier à une très grande quantité de molécule d'eau.

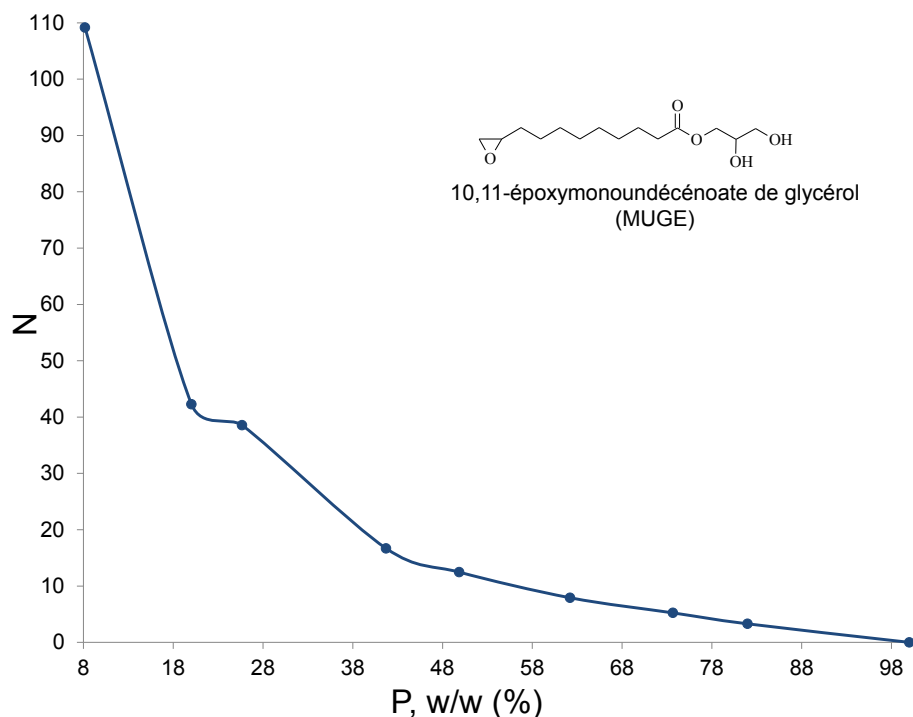


Figure IV-47 : Nombre de molécules d'eau fortement liée aux têtes polaires de MUGE.

#### IV.4.6. Etude physico-chimique des systèmes concentrés bola éthanolamineglycérol /eau

##### IV.4.6.1. Par calorimétrie différentielle (DSC)

##### IV.4.6.1.1. Polymorphisme

La Figure IV-48 montre le comportement thermique du bola éthanolamineglycérol pur et gélifié à 60% massique dans l'eau ultra-pure. Le bola éthanolamineglycérol pur a deux pics de cristallisations (- 49,38°C et - 34,35°C) et un large pic endothermique de fusion à - 22,16°C. L'ajout de l'eau modifie le comportement polymorphique du bola éthanolamineglycérol pur car elle permet d'obtenir un gel possédant un pic de cristallisation et de fusion complètement différent du bola éthanolamineglycérol pur et des trois autres solvo-surfactifs bolaamphiphiles. Ces deux larges pics de cristallisation et de fusion sortent respectivement à - 29,64°C et à - 6,91°C. Cette différence de comportement est due principalement aux interactions avec l'eau et permet d'obtenir un gel au comportement polymorphique différent.

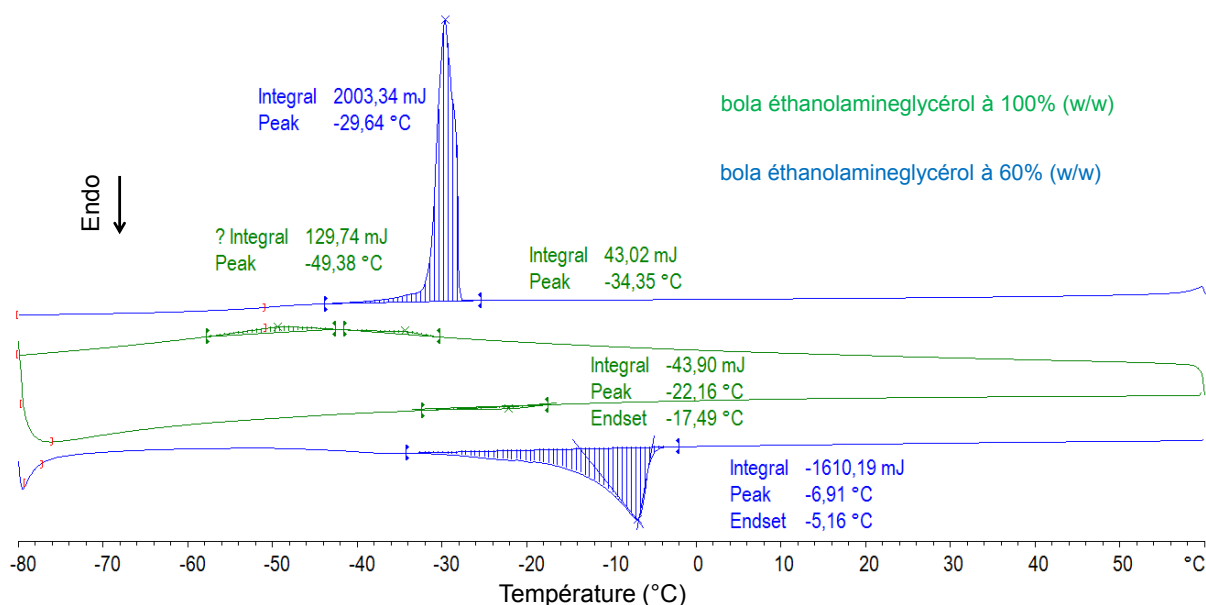


Figure IV-48 : Thermogramme des échantillons de bola éthanolamineglycérol pur et de bola éthanolamineglycérol à 60 % massique dans l'eau.

#### IV.4.6.1.2. Influence de la teneur en eau

La Figure IV-49 montre la variation de la température de fusion en fonction de la concentration massique en bola éthanolamineglycérol. Nous pouvons aussi remarquer la différence de comportement entre une molécule qui a une polarité supérieure au MUGE du fait des deux têtes polaires. Nous voyons ici que la différence de structure et de polarité impose un polymorphisme différent et original. En effet, les températures de fusion des gels du bola éthanolamineglycérol sont à des très basses températures. En effet, la température du bola éthanolamineglycérol pur est de  $-18,04^{\circ}\text{C}$ . C'est un liquide incolore. Cette température de fusion baisse lorsqu'on ajoute de l'eau. En effet, elle passe de  $-18,04^{\circ}\text{C}$  à  $-40,62^{\circ}\text{C}$  à 80,90% massique. Puis, la température de fusion des gels se stabilisent à cette température de fusion ( $-40,62^{\circ}\text{C}$ ).

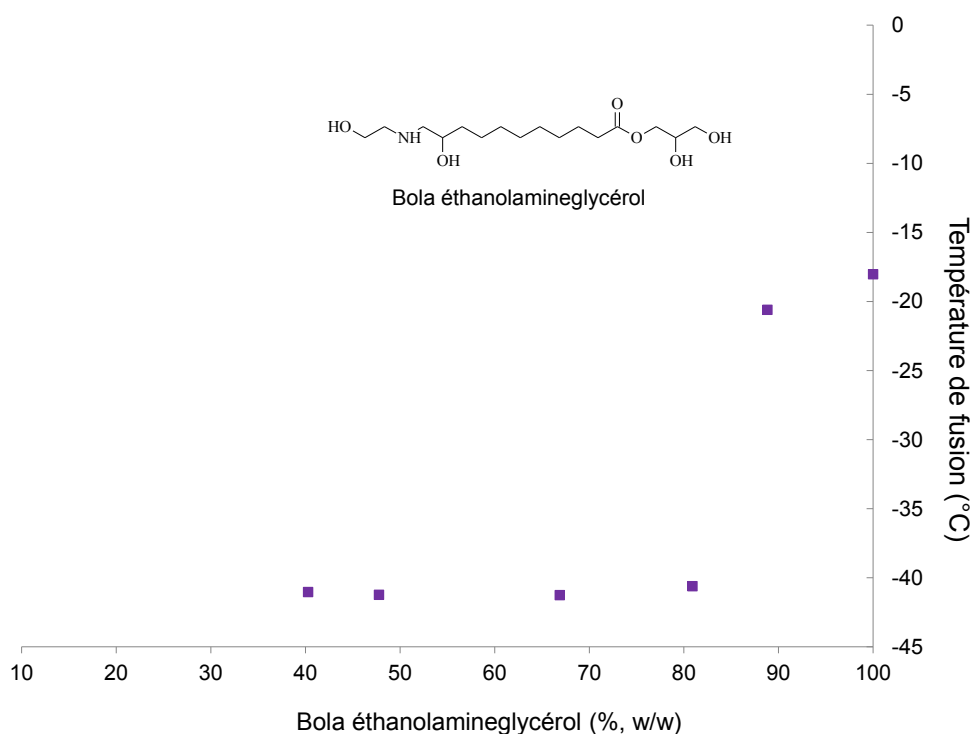


Figure IV-49 : Comportement thermique du bola éthanolamineglycérol pur et gélifié dans l'eau.

#### IV.4.6.1.3. Rétention d'eau

Le Tableau IV-9 donne le pourcentage massique (P) du bola éthanolamineglycérol dans l'eau, l'enthalpie de fusion de l'eau libre ( $\Delta H_{\text{exp}}$ , J.geau-1) obtenue par DSC.

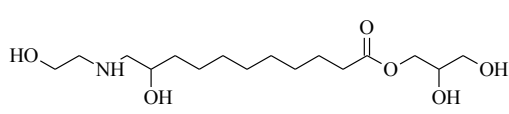
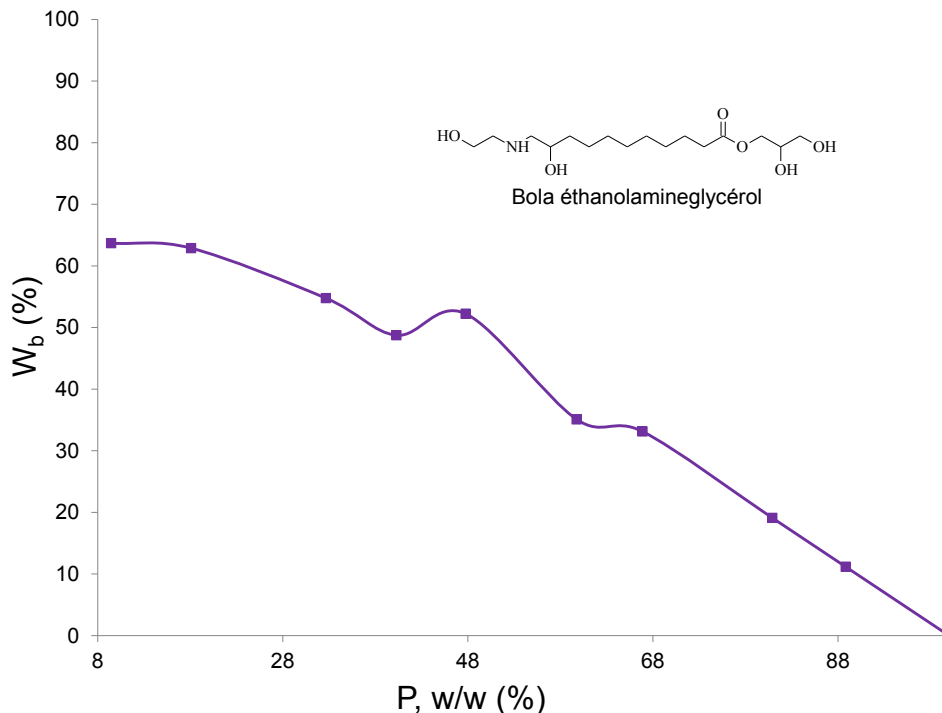
Molécule	P (w/w %)	$\Delta H_{\text{exp}}$ /Jg <sub>eau</sub> <sup>-1</sup>	W <sub>b</sub> (%)	N
 bola éthanolamineglycérol	9,44	99,07	63,68	102,84
	18,10	77,56	62,87	52,95
	32,66	62,39	54,75	25,55
	40,28	61,36	48,74	18,44
	47,77	0	52,22	16,66
	59,77	42,78	35,07	8,94
	66,89	0	33,11	7,54
	80,91	0	19,09	3,60
	88,84	0	11,16	1,91
	100	0	0	0

Tableau IV-9 : Pourcentage massique (P, w/w %), enthalpie de fusion de l'eau libre ( $\Delta H_{\text{exp}}$  : J.geau-1), pourcentage de l'eau fortement liée (W<sub>b</sub>, %) et le nombre de molécules d'eau fortement liée par molécule de bola éthanolamineglycérol (N).

Le changement de la fonction époxyde du MUGE en éthanolaminohydroxyl du bola éthanolamineglycérol modifie le pourcentage de molécules d'eau fortement liées. En effet, il passe de MUGE/eau = 20% de 55,56% molécules d'eau à 62,87% molécules d'eau fortement liées pour le bola éthanolamineglycérol/eau = 20%. On observe que l'ajout d'une tête aminoalcool en lieu et place de la tête époxyde augmente l'interaction bola éthanolamineglycérol/molécule d'eau. Ce résultat est très intéressant. En effet, l'augmentation de la polarité de l'une des têtes du bolaamphiphile permet d'augmenter la polarité

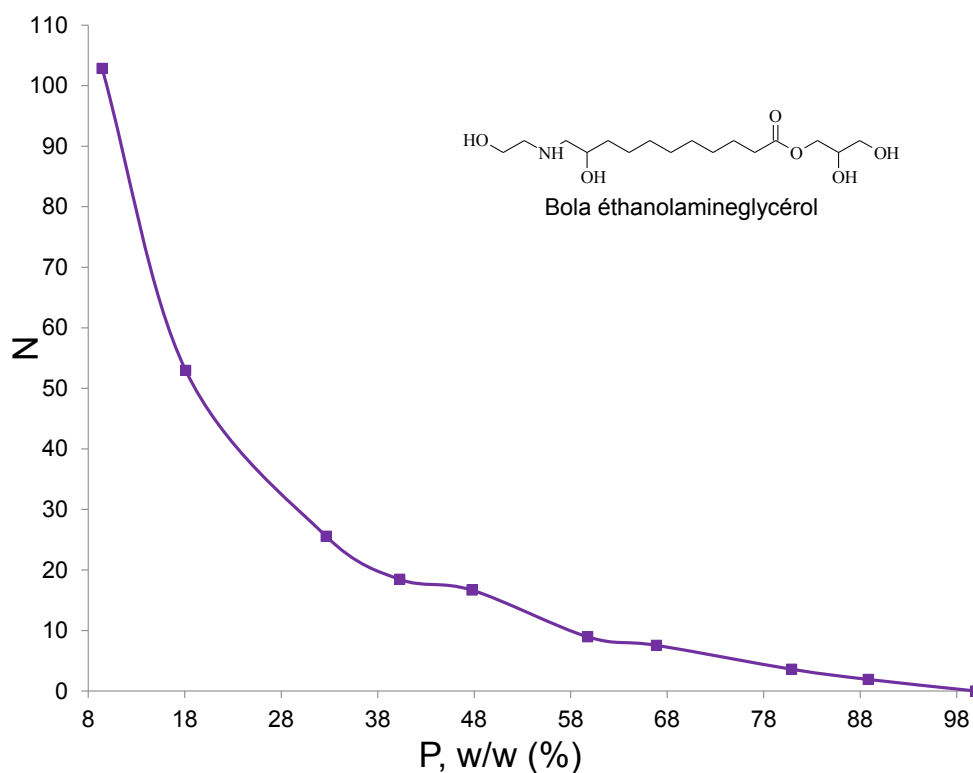




**Figure IV-50 : Pourcentage d'eau fortement liée au bola éthanolamineglycérol.**

La Figure IV-51 présente le nombre de molécules d'eau fortement liées aux têtes polaires du bola éthanolamineglycérol. Le bola éthanolamineglycérol se lie à 53 molécules d'eau. Soit 10 molécules d'eau de plus que le MUGE. Nous remarquons que le nombre de molécules d'eau liées aux têtes polaires de chaque solvo-surfactif bolaforme augmente avec la polarité. Plus une molécule de têtes polaires, plus le nombre de molécules d'eau fortement liées augmente. Ces molécules d'eau sont fortement liées et elles contribuent à la structuration du solvo-surfactif en gel.

Le passage du site éthylénique au site N-éthylène hydroxyl dans cette structure bolaamphiphile complexe permet densifier la présence en unité hydroxyle et amine primaire. Ces unités ont des sites accepteurs-donneurs de liaisons hydrogènes. La rétention des molécules d'eau est exaltée.



**Figure IV-51 : Nombre de molécules d'eau fortement liée aux molécules de bola éthanolamineglycérol.**

Les molécules bolaformes pures MUG, MUGE, MUDG et le bola éthanolamineglycérol sont des molécules capables de former des gels par organisation avec l'eau. L'ajout d'une quantité d'eau contribue à donner une organisation aux différents gels issus de chaque molécules amphiphiles et bolaamphiphiles. Nous voyons ici que la structure et la polarité ont une réelle influence sur le polymorphisme de ces molécules pures ou gélifiées. D'une façon générale, la température de fusion diminue lorsque la quantité de l'eau augmente dans le gel. De ce fait, nous pouvons dire que l'eau ajoutée contribue et participe à l'auto-assemblage du gel et joue le rôle de plastifiant.

#### IV.4.7. Conclusion

Le Tableau IV-10 est un récapitulatif des propriétés physico-chimiques des molécules amphiphiles et bolaamphiphiles étudiées. Il montre que toutes les molécules sont des molécules supramoléculaires et retiennent l'eau par auto-assemblage. De plus, elles ont d'excellentes propriétés interfaciales.

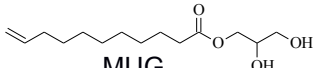
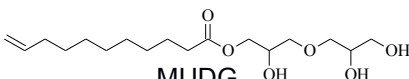
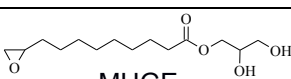
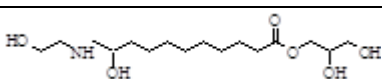
Structure/Propriétés	Activité interfaciale	Adsorption solide/liquide	Rétention d'eau	Auto-organisation
 MUG	+++	+++	+++	+++
 MUDG	+++	+++	++++	+++
 MUGE	+++	nd	+++++	nd
 Bola éthanolamineglycérol	+++	nd	++++++	nd

Tableau IV-10 : Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des molécules amphiphiles et bolaamphiphiles étudiées. nd = non déterminé et +++ signifie que la propriété a été déterminée, quantifiée et validée.

La suite de ce travail est d'utiliser les propriétés physico-chimiques de ces molécules identifiées en solution diluée et concentrée pour résoudre des problématiques industrielles dans les domaines du ciment et du bitume.

### IV.5. Evaluation des propriétés physico-chimiques à l'échelle industrielle

À l'échelle industrielle, les tests ont été réalisés avec des mélanges enrichis en 66% molaire en MUG et enrichis en 64 % molaire en MUDG disponibles à partir de protocoles adaptés et compatibles avec le changement d'échelle. Après étude et identification des propriétés physico-chimiques par des méthodes analytiques telles que la mesure de tension superficielle par la méthode de la lame de Wilhemy, la calorimétrie différentielle à balayage, et la spectrométrie UV, le SAXS, le cryo-TEM et l'AFM, nous avons formulé ces molécules dans les trois applications visées (la cure des ciments, le démoulage du béton et l'anti-adhérence du bitume).

#### IV.5.1. Emulsions d'agent de démoulage du béton à l'échelle pilote

Dans le cadre du projet AGRIBTP, un agent de décoffrage a été formulé à partir d'une émulsion à base de surfactifs synthétisés au chapitre II et à l'aide des propriétés physico-chimiques identifiées au chapitre IV. Nous avons utilisé le MUG et le MUDG pour effectuer des tests en tant qu'agent de cure, en tant qu'agent anti-adhérent et agent de démoulage.

Composition massique (%)		
	MUG	MUDG
	Esters de glycérol et d'acide undécylénique	Esters de diglycérol et d'acide undécylénique
Acide undécylénique	6,93	6,35
Monoester	66	64,15
Diester	26	24,93
triester	0,9	4,37
tétraester	-	0.21

**Tableau IV-11 : compositions massiques du MUG (25kg) et MUDG (1kg).**

Avant la réalisation d'émulsion à l'échelle pilote, des essais au laboratoire ont été réalisés dans le but de fixer les paramètres influençant la réalisation d'une émulsion. En effet, la stabilité d'une émulsion est fortement influencée par plusieurs paramètres. Pour fixer ces paramètres, nous avons mis en place un plan d'expérience permettant d'optimiser la stabilité d'une émulsion. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'entreprise LRVision.

#### **IV.5.1.1. Préparation de l'émulsion**

Un mode opératoire a ensuite été réalisé afin d'adapter ces paramètres à l'échelle pilote. Nous avons ainsi fixé les paramètres suivants :

- Ordre d'introduction des constituants de l'émulsion : huile puis surfactif puis eau (ajout progressivement de l'eau dans l'huile).
- Taux d'esters partiels : 0,5%
- La durée de l'agitation : 15 minutes
- L'agitation : 1600RPM
- Température de l'eau : 20°C environ

#### **IV.5.1.2. Stabilité d'une émulsion**

Elle est liée à la taille des gouttes. On peut la qualifier par microscope optique. D'autres solutions pour mesurer la stabilité d'une émulsion sont les vieillissements naturel et accéléré (par centrifugeuse). Ces émulsions seront comparées à un produit commercial utilisé comme agent de démoulage de type émulsion d'huile végétale.

Ainsi, pour cette étude, on mesure :

- L'état de l'émulsion au microscope optique à lumière polarisée. On évaluera la dispersion des gouttes et celle de la taille des gouttes ainsi que la distribution de la taille des gouttes selon une échelle mise en place.
- Le vieillissement naturel de l'émulsion : la stabilité de l'émulsion dans le temps. Ce paramètre sera visualisé avec une caméra permettant de photographier l'émulsion dans le temps à

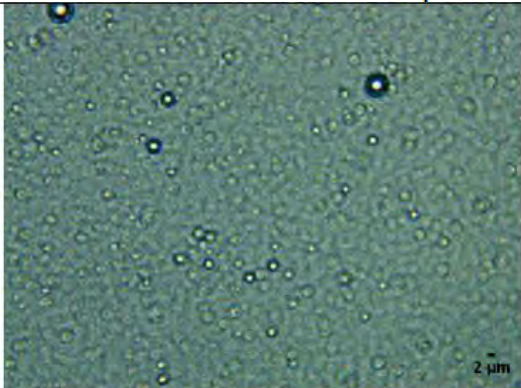

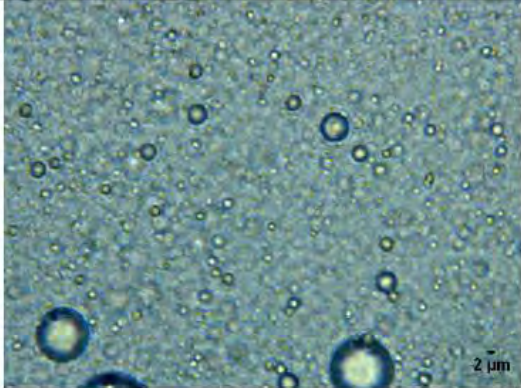

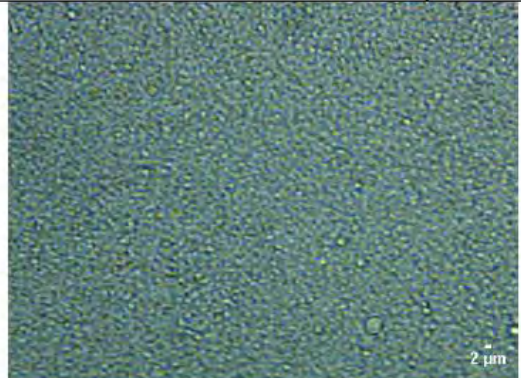

travers des tubes à essai. Des mesures de pourcentage de phase déphasée seront réalisées à différents instants. On obtiendra une courbe du pourcentage de déphasage en fonction du temps. Plus on observera un déphasage tard, plus l'émulsion sera considérée stable.

- Le vieillissement accéléré des émulsions à l'aide de la centrifugeuse. Ainsi on pourra voir le pourcentage de phase liée aux surfactifs ainsi que le temps de début de déphasage. Plus ce dernier sera retardé, plus l'émulsion sera considérée stable.

#### **IV.5.1.3. Résultats**

Toutes les émulsions déphasent quelques minutes après la fin de l'émulsification. Les émulsions réalisées avec le MUG et le MUDG déphasent seulement les premières heures.

Les émulsions réalisées avec les molécules MUDG et MUG sont plus stables dans le temps que les émulsions à base des surfactifs du commerce. Lorsqu'on analyse les émulsions, elles sont constituées de très fines gouttelettes inférieures à 1  $\mu\text{m}$  comparables au produit du marché (Tableau IV-12). De plus, lors du vieillissement accéléré à la centrifugeuse, Ces parties blanches émulsionnées sont particulièrement stables. Elles ne déphasent pas après 2 heures de centrifugation alors que la référence commerciale déphase après 16 minutes de centrifugation. De ce fait, ces émulsions sont stables. Les émulsions réalisées avec les molécules du MUDG et MUG déphasent en rejetant la phase huileuse. Ce comportement est en accord avec les propriétés d'adsorption exceptionnel à l'interface liquide/liquide et d'auto-assemblage de ces petites molécules constituées d'esters partiels de glycérol d'acide undécylénique et d'esters partiels de diglycérol d'acide undécylénique que nous avons déjà identifiées précédemment [197]. Le Tableau IV-12 montre les échantillons des émulsions qui intègrent les solvo-surfactifs d'esters partiels de glycérol d'acide undécylénique (MUG) et des esters partiels de diglycérol d'acide undécylénique (MUDG). Les images sont obtenues en microscopie optique.

Emulsion	Observation au microscope	Vieillissement accéléré
<b>MUDG</b>		 <p>Temps du début de déphasage : pas de déphasage après 2 heures de centrifugation</p>
<b>MUG</b>		 <p>Temps du début de déphasage : &lt;1 min</p> <p>Pourcentage de déphasage à 120 min : 12%</p>
Emulsion	Observation au microscope	Vieillissement accéléré
<b>Produit du commerce</b>		 <p>Temps du début de déphasage : 16 min</p> <p>Pourcentage de déphasage à 120 min : 22%</p>

**Tableau IV-12 : Analyse des émulsions à base des surfactifs (MUDG et MUG) synthétisés au LCA.**

A partir de ces résultats, une émulsion de 50 kg a été réalisée dans les conditions suivantes : MUG : 3%, Huile : 8% et eau : 92%. Cette émulsion est stable depuis plus de 6 mois. La Figure IV-52 montre que cette émulsion est polydispersé avec deux populations de gouttelettes, une centrée autour de 100 nm et l'autre à 350 nm.

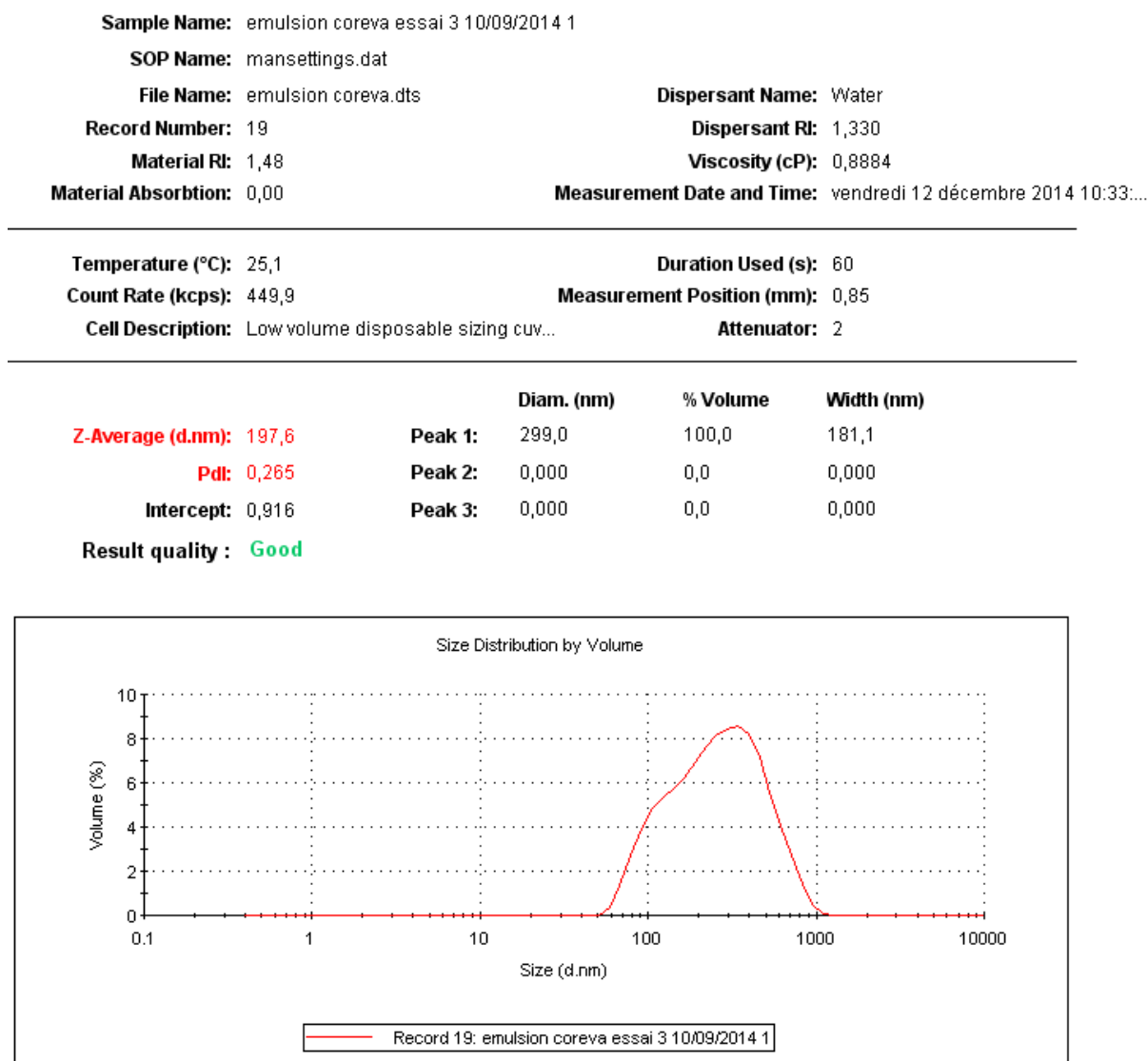


Figure IV-52 : Analyse granulométrique de l'émulsion.

## IV.5.2. Produit de cure ou agent de cure

### IV.5.2.1. Définition

Un produit de cure est une formulation, constituée d'une ou de plusieurs molécules, pulvérisée à la surface du béton. Il permet de former un film continu avec une épaisseur suffisante et imperméable. Ce film permet d'assurer la protection du béton contre la perte d'eau due à des conditions climatiques et à la réaction exothermique d'hydratation du béton. Sans produit de cure, la dessiccation altère la peau ainsi que la résistance du béton en surface, ceci se traduisant par l'apparition de fissures. La protection du béton contre l'évaporation d'eau garantit l'hydratation complète du ciment et empêche son séchage rapide. De ce fait, le produit de cure permet d'améliorer les propriétés du béton telles que les propriétés physico-chimiques, mécaniques et minéralogiques.

Dans l'application produit de cure, nous allons formuler un produit à base d'esters partiels de diglycérol d'acide undécylénique que nous appellerons MUDG et d'esters partiels de glycérol d'acide undécylénique que nous appellerons MUG. L'efficacité des formulations sera évaluée selon la Norme NF P 18-371 et en comparaison avec le meilleur produit disponible dans le commerce. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC).

#### **IV.5.2.2. Préparation des formulations des produits de cure**

Les produits de cure sont formulés à partir du mélange d'esters partiels de glycérol d'acide undécylénique (MUG), du mélange d'esters partiels de diglycérol d'acide undécylénique (MUDG) et du M75C25 (MUG/AU : 75/25, w/w) de l'eau. Le Tableau IV-13 montre le ratio massique matière active/eau des produits de cure formulés. Nous avons formulé trois produits avec le MUG (MUG\_10%, MUG\_20% et MUG\_50%), deux produits avec le M75C25 (M75C25\_20% et M75C25\_50%) et quatre produits avec le MUDG (MUDG\_10%, MUDG\_15%, MUDG\_20% et MUDG\_50%).



Nom du produit	Fournisseur	Masse totale (g)	Masse de MUG (g)	Masse (g/m <sup>2</sup> )
MUG_10%	LCA	1,2	0,12	384,12
		1,5	0,15	480,15
		1,8	0,18	576,18
		2,4	0,24	768,25
		3,0	0,30	960,31
MUG_20%	LCA	0,6	0,12	192,06
		0,9	0,18	288,09
		1,2	0,24	384,12
		1,5	0,30	480,15
		2,0	0,40	640,20
MUG_50%	LCA	0,36	0,18	115,24
		0,6	0,30	192,06
		1,0	0,50	320,10
		1,5	0,75	480,15
		2,0	1,00	640,20
M75C25_20%	LCA	0,6	0,09	192,06
		0,8	0,12	256,08
		2,0	0,30	640,20
M75C25_50%	LCA	0,6	0,23	192,06
		0,8	0,30	256,08
		1,067	0,40	341,55
MUDG_10%	LCA	3,0	0,30	960,31
MUDG_15%	LCA	2,0	0,30	640,20
MUDG_20%	LCA	1,5	0,30	480,15
MUDG_50%	LCA	0,6	0,30	192,06
		1,0	0,50	320,10
		1,5	0,75	480,15
		2,0	1,00	640,20
Produit de cure commercial	BASF	0,6	-	192,06
		1,0	-	320,10

Tableau IV-13 : Proportion des formulations des produits de cure.

#### IV.5.2.3. Descriptif des essais

Selon la norme NF P 18-371, l'essai consiste à mesurer la quantité d'eau qui s'évapore d'une éprouvette de béton de dimension 71 x 44 x 22 mm, protégée par un produit de cure, et à la comparer à celle qui s'évapore d'un béton non protégé. Les essais sont réalisés sur les pâtes de ciment Portland de marque CEM I 52,5R et le rapport eau/ciment est fixé à 0,3. L'application des formulations qui font office de produit de cure se fait 3 heures et les échantillons sont conservés à 20°C et 50% d'humidité relative.

La pâte de ciment est préparée en mélangeant une quantité de ciment et une quantité d'eau de telle sorte que le rapport E/C soit égal à 0,3. Le mélange obtenu est mis dans un moule puis la pâte est tassée

par vibration. Les différentes formulations sont appliquées à l'aide d'une pipette avec un dosage de 200 g/m<sup>2</sup> à 900 g/m<sup>2</sup>.

La Figure IV-54 montre les briques de ciment traitées par les différentes formulations. La performance des produits est mesurée par pesée aux échéances suivantes : 0h, 2h, 4h, 6h, 20h et 24h. Le calcul du coefficient de protection  $C$  est effectué selon l'équation IV-13 décrit dans la norme NF P 18-371.

$$C (\%) = \frac{Pt - Pp}{Pt} \times 100$$

équation IV-13

Où :  $Pt$ , la perte d'eau de l'échantillon témoin (g) et  $Pp$ , la perte d'eau de l'échantillon protégé par le produit de cure et corrigée par la perte de masse propre du produit de cure (g).

Selon la norme, les seuls d'acceptation du coefficient de protection est :

- 6h, coefficient de protection  $C = 90\%$
- 24h, coefficient de protection  $C = 85\%$

## Résultats

### Observations visuelles :

La Figure IV-53 montre l'aspect des échantillons après 24h de dépôt de la formulation à base de M75C25 et du produit du commerce. Nous voyons que les formulations à base de M75C25 donnent un aspect esthétique qui n'est pas acceptable. Alors que l'aspect esthétique du produit du commerce sur les briques est acceptable.

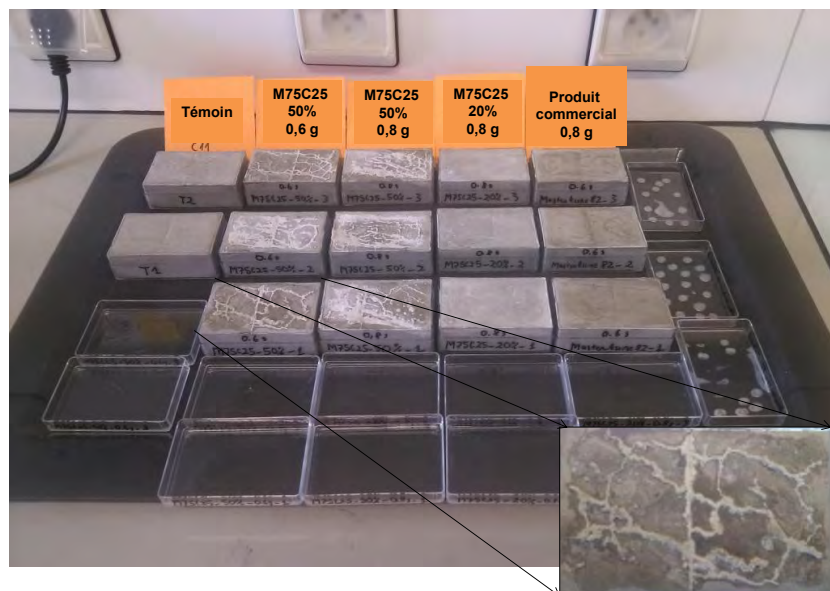


Figure IV-53 : Echantillons de briques de ciment avec les formulations à base de M75C25 (20% et 50%) et le produit Masterkure 85.

Les Figures IV-51 et IV-52 montrent respectivement l'aspect des échantillons après 24h de dépôt des formulations à base de MUG et de MUDG. Nous remarquons que les formulations à base de MUG présentent un aspect esthétique acceptable et proche de celui du produit du commerce. Par simple lavage à de l'eau de la surface de la brique, nous obtenons une brique qui dispose d'une esthétique parfaite. Cette observation est aussi faite sur les formulations à base de MUDG.



Figure IV-54 : Echantillons de briques de ciment avec les formulations à base de MUG (20% et 50%).

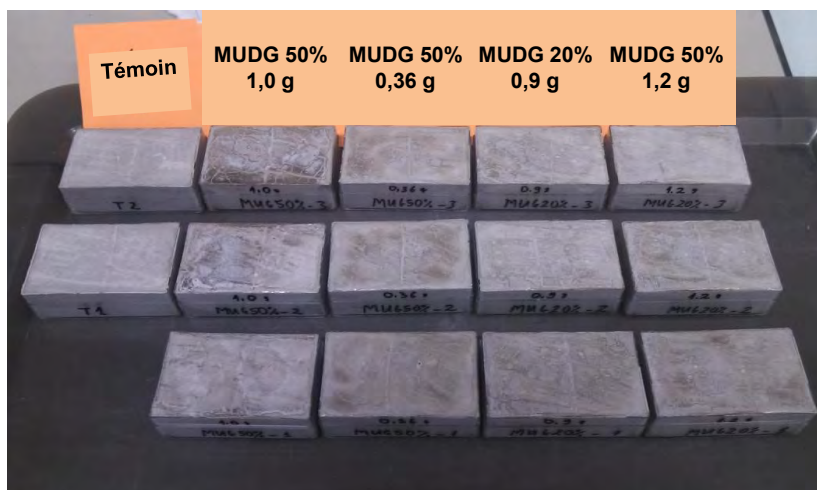


Figure IV-55 : Echantillons de briques de ciment avec les formulations à base de MUDG (20% et 50%).

#### IV.5.2.4. Rétention d'eau des formulations

La Figure IV-56 montre la variation du coefficient de protection à 6h en fonction de la masse active d'ester partiel rétenteur d'eau dans la formulation. Nous constatons que le produit utilisé pour la cure du ciment (M75C25) n'a pas atteint leur seuil d'évaporation à 6h défini par la norme. Il en est de même pour le

produit du commerce qui a un coefficient de protection de 83 % à 6h alors qu'il devrait être à au moins 90% à la même heure.

Les formulations à base de MUDG et MUG à 10% de matière active respectent le coefficient de protection défini par la norme. Ces coefficients de protection augmentent proportionnellement avec la masse en MUDG et en MUG. La meilleure performance en coefficient de protection 100% est obtenue avec la formulation MUG à 10% comme le montre la Figure IV-56. Plus la concentration de MUG est élevée, plus la perte de masse propre des produits est basse.

A 24h après application du produit de cure, le MUG 10% à un coefficient de protection qui respecte la norme. En effet, le coefficient de protection est de 100% (Figure IV-57) après 24h ce qui est supérieur au coefficient de protection de 85% préconisé par la norme. Cette formulation est meilleure que le produit du commerce (meilleur produit de cure du moment disponible dans le commerce) qui ne respecte pas la norme après 24h. Il a un coefficient de protection après 24h de seulement 81%.

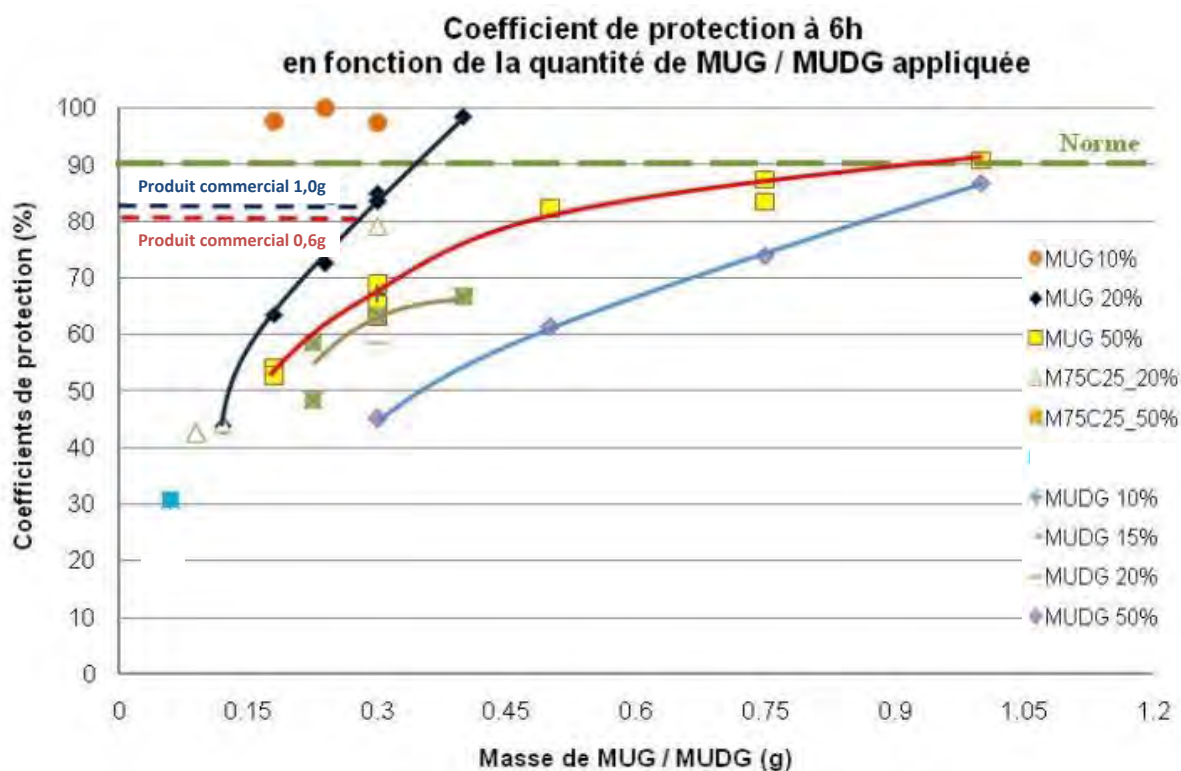


Figure IV-56 : Coefficient de protection à 6h.

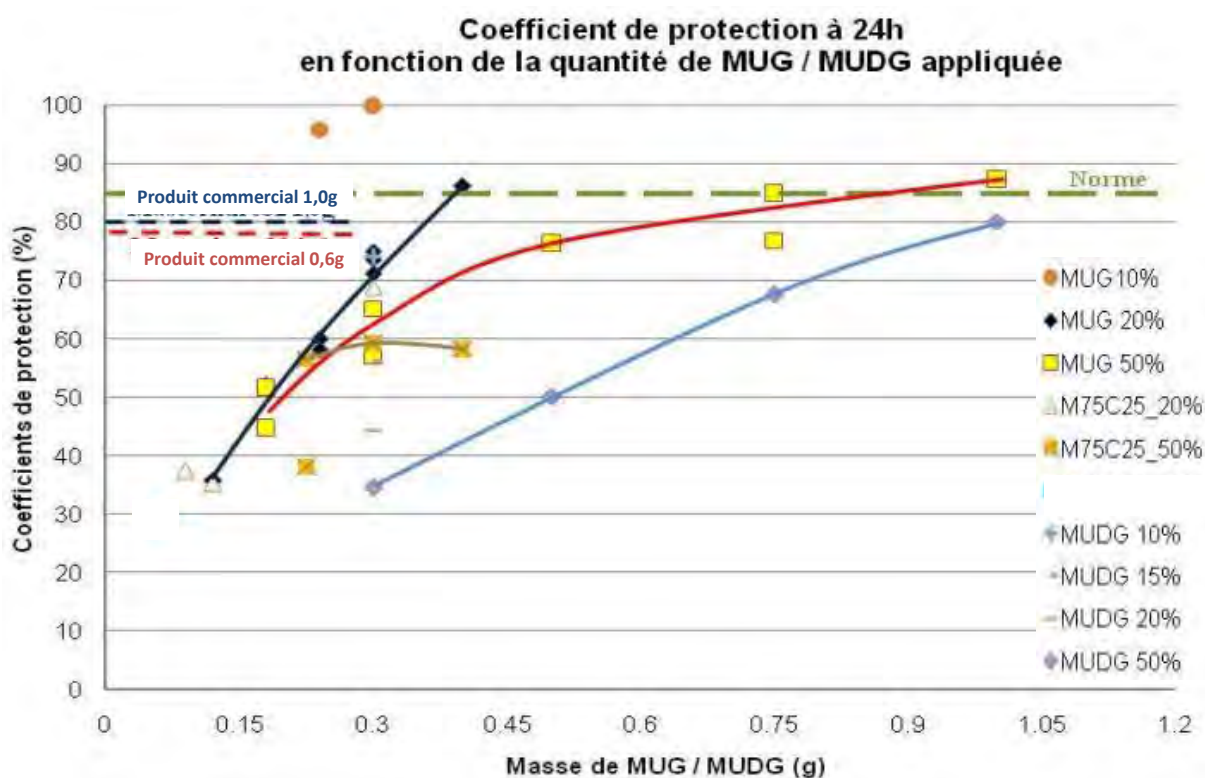


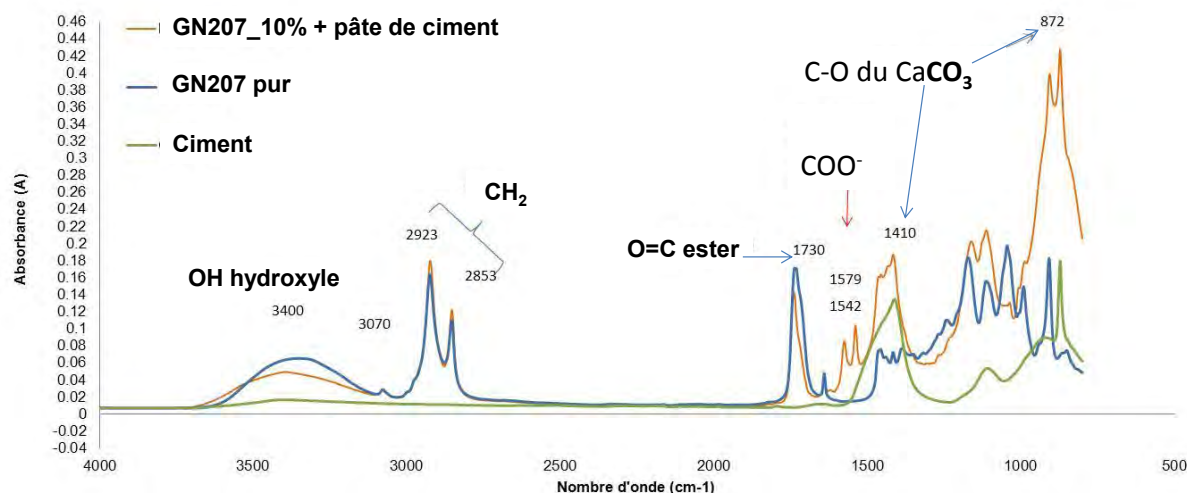
Figure IV-57 : Coefficient de protection à 24h.

#### IV.5.2.5. Stabilité du produit de cure MUG\_10%

Le milieu cimentaire est un milieu basique avec un pH de 13 [198]. Ce pH peut modifier la structure chimique des esters partiels de glycérol d'acide undécylénique. De ce fait, nous avons analysé par spectrométrie infra-rouge (FTIR) (Figure IV-58) le film du produit de cure MUG\_10% formé à la surface des briques de ciment puis nous l'avons comparé au spectre infra-rouge du MUG pur et au spectre infra-rouge du ciment pour étudier la stabilité de la formulation MUG\_10% après 24h. Dans cette étude, nous allons suivre la stabilité de la fonction carboxylique et la fonction ester (bande à  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) et identifier les nouvelles bandes obtenues après modification chimiques.

Sur la Figure IV-58, nous pouvons voir que les esters partiels de glycérol d'acide undécylénique (MUG et DUG) subissent une très légère modification chimique montrée par l'opposition des bandes à  $1542\text{ cm}^{-1}$  et à  $1579\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'ion carboxylate de calcium formé par salification du groupe carboxylique par saponification de la fonction ester. Cependant, les esters partiels de glycérol d'acide undécylénique sont très stables dans ces conditions très dures car la bande de la fonction ester à  $1730\text{ cm}^{-1}$  reste très intense. Nous attribuons cette stabilité chimique à l'auto-organisation de ces systèmes gélifiés qui apportent une protection des molécules en même temps que la rétention de l'eau.





GN207\_ composition massique

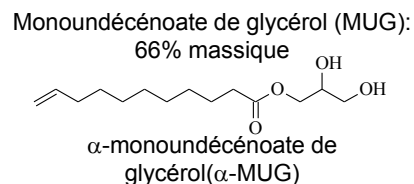
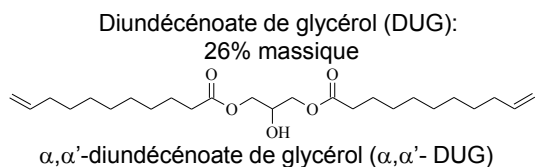


Figure IV-58 : Spectre FTIR du film du MUG\_10% sur la surface du ciment et les spectres FTIR du ciment et du MUG pur.

Les performances exceptionnelles des esters partiels de glycérol d'acide undécylénique (MUG\_10%) en tant que produits de cure sont supérieures au produit du commerce et satisfont la Norme NF P 18-371. Ces résultats sont en accord avec les propriétés de rétention d'eau par auto-assemblage déterminées le Chapitre IV. Cette formulation est stable en milieu très basique (pH = 13).

### IV.5.3. Produit anti-adhérent pour bitume

Le bitume est un produit visqueux et collant lors de son utilisation. C'est un matériau qui s'adsorbe facilement sur le matériel de chantier. Pour pallier à ce problème, les industriels utilisent des produits anti-adhérent. Un produit anti-adhérents est un agent qui évite le collage de l'enrobé sur le matériel de chantier tout en préservant l'enrobé. Historiquement, le gasoil fut utilisé comme produit anti-adhérent. Du fait de sa toxicité, il a été interdit. Aujourd'hui, plusieurs produits anti-adhérents ont été développés. Dans le commerce trois produits à base d'huile C18 sont utilisés comme anti-adhérents. Les produits étant confidentiels, il nous a été interdit de communiquer sur ces produits. Nous les désignerons par ARA1, ARA2 et BR1. Ces produits nous permettront d'apprécier les performances des formulations préparées à partir du MUG et du MUDG proposés en tant qu'agent anti-adhérents.

#### IV.5.3.1. Préparation des formulations des produits anti-adhérents

Nous avons préparé des produits anti-adhérents en mélangeant le MUG avec de l'eau (trois produits) et en mélangeant MUDG avec de l'eau (trois produits). La Figure IV-59 montre les formulations de produits anti-adhérents et les rapports matière active/eau.

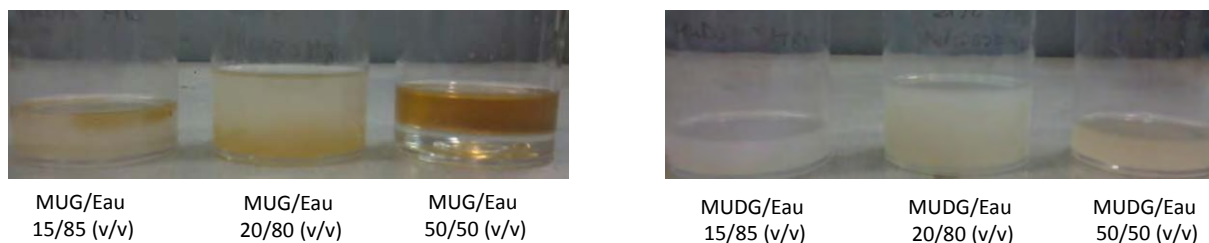


Figure IV-59 : Formulations des produits anti-adhérents.

#### IV.5.3.2. Résultats

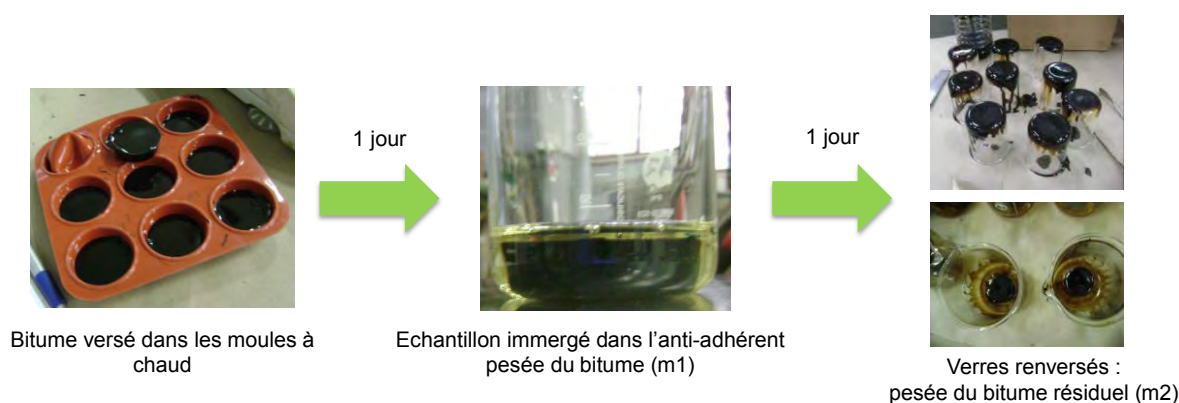
Les produits ont été évalués à l'aide de trois tests à savoir :

- Bitumen degradation test : Test qui consiste à évaluer la dégradation du bitume par l'anti-adhérent.
- Asphalt slide test: Test défini par la norme américaine AASHTO « Asphalt Release Agents ». il permet l'évaluation de l'adhérence des enrobés chauds sur les lits des camions de transport ou des outils lors de l'utilisation du produit anti-adhérent. Le but est de quantifier la performance des anti-adhérents.

##### « Bitumen degradation test » :

Procédure :

Le test consiste à introduire une masse de bitume ramolli dans un b cher préalablement imprégné du produit anti-adhérent. L'ensemble est pesé et laissé au repos pendant 1 jour. Puis, le b cher contenant l'échantillon est maintenu renversé pendant 1 jour. Après un jour à l'envers, l'échantillon est repes  pour avoir la masse de bitume résiduelle comme le montre le schéma de la Figure IV-60.



**Figure IV-60 : Schéma de procédure du « Bitumen degradation test ».**

Ce test (Tableau IV-14) montre que les formulations à base de MUG ne dégradent pas ou dégradent très peu le bitume par rapport aux produits ARA1, ARA2, BR2 et BR4. En effet les formulations ARA 1 et ARA 2 dégradent respectivement 28,95% et 21,39% du bitume, alors que la formulation à base de MUG s'adsorbe sur le bitume sans le dégrader.

Produit candidats	Dégradation du bitume (%)	CVAR (%)
MUG/eau, 50/50 (w/w)	- 4,26	7,21
ARA 1	28,95	4,41
ARA 2	21,39	4,99

**Tableau IV-14 : Résultat du « Bitumen degradation test ».**

#### **« Asphalt slide test » :**

Procédure :

Un dispositif glissant contenant une plaque en acier et chauffé à 60°C. Cinq grammes de formulations sont pulvérisés sur une plaque en acier horizontale. Puis, 1,2 kg d'enrobé chaud est versé de façon homogène sur la plaque en acier. Une masse de 20 kg sur une planche en bois est posée sur l'enrobé. La plaque reste à plat pendant 30 minutes puis la plaque d'acier est inclinée de 45° à l'aide d'un dispositif glissant. Le temps d'immobilisation sur la plaque après inclinaison et la masse de bitume résiduel sont mesurés.





**Figure IV-61 : Schéma de procédure du « Asphalt slide test ».**

Résultats :

**L'« Asphalt slide test » donne deux indicateurs de performance. En effet, il permet de déterminer la masse de bitume retenue par adsorption sur la plaque d'acier et le temps d'immobilisation sur la plaque d'acier. Les résultats obtenus sur le**

MUG				MUDG				Produits commerciaux			
Formulation		Temps d'immobilisation du bitume (s)	Bitume résiduel (g/m²)	Formulation		Temps d'immobilisation du bitume (s)	Bitume résiduel (g/m²)			Temps d'immobilisation du bitume (s)	Bitume résiduel (g/m²)
MUG/eau 50/50 (w/w)	AVG	8,00	3,22	MUDG/eau 50/50 (w/w)	AVG	12,00	0,64	ARA 1	AVG	5,11	7,12
	CVAR	68,84%	7,09%		CVAR	76,38%	13,56%		CVAR	103,73%	4,56%
									ARA 2	AVG	11,00
								CVAR		130,10%	10,22%

Tableau IV-15 montrent que les produits commerciaux induisent une masse de bitume résiduel de 7 à 9 g/m<sup>2</sup> et un temps d'immobilisation sur la plaque d'acier de 5 à 11 secondes. Avec les formulations MUG/eau (50/50, w/w) et MUDG/eau (50/50, w/w), la masse de bitume résiduel n'est que de 0,64 à 2,22 g/m<sup>2</sup> et le temps d'immobilisation sur la plaque d'acier de 11 à 16 secondes. Nous constatons que les formulations de MUG en milieu concentré aqueux sont plus performantes que les produits du commerce. Ce résultat est en accord avec les propriétés d'adsorption, d'organisation lamellaire sur les surface solide en multicouches favorisant ainsi le glissement plus facile de l'enrobé du bitume [197].

La Figure IV-62 montre l'état des plaques d'acier après l'« asphalt slide test ». Nous voyons que les plaques d'acier qui avaient été traitées par les formulations de MUG et de MUDG dans l'eau sont identiques au témoin (plaque d'acier de référence qui n'a pas subi l'« asphalt slide test »).

MUG				MUDG				Produits commerciaux					
Formulation		Temps d'immobilisation du bitume (s)	Bitume résiduel (g/m²)	Formulation		Temps d'immobilisation du bitume (s)	Bitume résiduel (g/m²)	Temps d'immobilisation du bitume (s)		Bitume résiduel (g/m²)			
MUG/eau 50/50 (w/w)	AVG	8,00	3,22	MUDG/eau 50/50 (w/w)	AVG	12,00	0,64	ARA 1	AVG	5,11	7,12		
	CVAR	68,84%	7,09%		CVAR	76,38%	13,56%		CVAR	103,73%	4,56%		
									ARA 2	AVG	11,00	7,80	
										CVAR	130,10%	10,22%	

Tableau IV-15 : Asphalt slide test: temps d'immobilisation et masse résiduelle.

#### Bitume résiduel sur les plaques d'acier

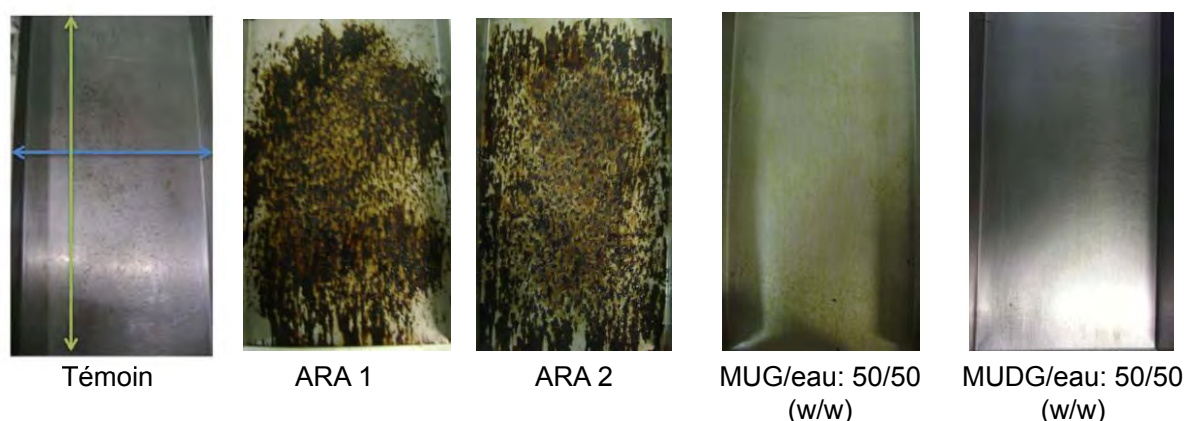


Figure IV-62 : Bitume résiduel sur les plaques d'acier.

**Les formulations de MUG et MUDG dans l'eau ont été retenues pour être appliquées comme produits anti-adhérents pour bitume. Ces deux produits sont très intéressants car contrairement aux produits anti-adhérents commerciaux, le MUG et le MUDG ne dégradent pas le bitume. Grâce à leurs propriétés solvo-surfactives, ces deux molécules amphiphiles s'auto-organisent dans l'eau et à la surface de la plaque d'acier. Ce sont ces objets formés qui sont responsables du comportement anti-adhérent de la formulation.**

## IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude physico-chimique des molécules amphiphiles pures et bolaamphiphiles pures a été réalisée. Les méthodes d'analyse par tensiométrie, de spectroscopie UV-vis, de cryo-microscopie à transmission, de microscopie à transmission et de microscopie à force atomique (AFM) nous ont permis de comprendre le comportement de ces molécules, en solution, aux interfaces liquide/air et liquide/solide dans des conditions diluées. Les méthodes de calorimétrie différentielle à balayage et de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont permis d'accéder à la compréhension de l'organisation de ces molécules à l'état concentré.

Les deux têtes de série, monoester de glycérol et monoester de diglycérol, ont été particulièrement bien étudiées. Il a été montré que le monoundécénoate de glycérol (MUG) et le monoundécénoate de diglycérol (MUDG) présentaient une capacité intéressante à faire diminuer la tension interfaciale eau/air en formant

des agrégats qui sont des vésicules et des disques plats dont les dimensions sont de l'ordre de 100 nm à 200 nm. Ces deux têtes de séries ont montré également leur capacité à recouvrir des surfaces solides de façon homogène, ce qui révèle un intérêt notable pour des applications en recouvrement de surface (« coating » sans liaison covalente).

A l'état concentré, ces molécules forment des hydrogels lamellaires et démontrent une forte capacité à lier fortement l'eau. Cette propriété de rétention présente un intérêt à l'état « gel » mais également à l'état de « gel fondu ».

L'étude physico-chimique des molécules de seconde génération (MUGE) et troisième génération (bola éthanolamineglycérol) a été initiée et ouvre des perspectives d'études en cryo-microscopie à transmission et en AFM pour voir l'impact de l'addition d'une tête polaire supplémentaire aux molécules de première génération.

L'impact de ce travail de compréhension des comportements physico-chimique, à travers la mise en évidence des phénomènes d'agrégation du MUG et du MUDG vers la formation d'hydrogels, outre la capacité à rendre les surfaces superhydrophiles comme montré dans des travaux antérieurs [14], se situe au niveau des applications d'intérêt industriel. Ainsi, dans le BTP, les molécules de première génération MUG et MUDG se sont montrées performantes dans le traitement de cure de surfaces cimentaires par rétention d'eau. Elles ont permis la protection de surface métalliques en ayant un effet anti-adhérent vis-à-vis d'enrobés de bitumes. Enfin, leur capacité à réduire les tensions interfaciales a été exploitée pour la formulation d'émulsions eau dans huile utilisées comme agent de démoulage de bétons.

## **Chapitre V. Partie expérimentale**

## V.1. Origine des réactifs et substrats

### V.1.1. Les réactifs

- ❖ Acide undécylénique, 99%, Acros Organic,
- ❖ Glycérol, 98%, Sigma Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France)
- ❖ Diglycérol ( $\alpha,\alpha'$ -diglycérol (84 %),  $\alpha,\beta$ -diglycérol (14 %),  $\beta,\beta'$ -diglycérol à (<1 %) et des isomères cycliques du diglycérol inférieures à 0,2%, Solvay Chemicals
- ❖ Tamis moléculaire 3A, VWR Prolabo
- ❖ Peroxide 100 ou Peroxyde test (1-100 mg/L  $H_2O_2$ ), Sigma Aldrich
- ❖ Diaminobutane, Sigma Aldrich
- ❖ Ethanolamine, Sigma Aldrich
- ❖ *n*-butylamine, Sigma Aldrich
- ❖ Lysine, Sigma Aldrich
- ❖ Sulfate de magnésium ( $MgSO_4$ ),
- ❖ Bromure de potassium (KBr)  $\geq 99\%$ , sigma-aldrich
- ❖ Permanganate de potassium ( $KMnO_4$ )
- ❖ Carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ )
- ❖ Hydroxyde de sodium (NaOH)
- ❖ Sulfite de sodium ( $Na_2SO_3$ )

### V.1.2. Les catalyseurs

- ❖ Acide dodécylbenzène sulfonique (ADBS),  $\geq 95\%$ , Aldrich & ACROS,
- ❖ Acide métachloroperbenzoïque (*m*-CPBA),  $\leq 77\%$ , Sigma Aldrich
- ❖ Eau oxygénée, Sigma Aldrich
- ❖ Acide formique, Sigma Aldrich
- ❖ Acide peracétique, Sigma Aldrich
- ❖  $Na_2EDTA$  aqueux
- ❖ 1,1,1-trifluoroacétone
- ❖ Oxone
- ❖  $NaHCO_3$

### V.1.3. Les solvants

- ❖ Acétate d'éthyle
- ❖ Chloroforme 99,3-99,5%
- ❖ Méthanol
- ❖ Cyclohexane
- ❖ Acétone
- ❖ Ethanol

## V.2. Protocoles opératoires

### V.2.1. Réaction d'estérification directe d'obtention des esters de glycérol et d'acide undécylénique

Le glycérol et l'acide undécylénique sont introduits dans un réacteur batch tétracol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'un dean-stark et d'un agitateur mécanique (500 rpm). Le réacteur est chauffé à la température de consigne. Puis l'acide dodécylbenzène sulfonique (ADBS) et le tamis moléculaire 3Å sont introduits. Le suivi des réactions est réalisé par prélèvements qui sont ensuite analysés.

#### *Traitement post-réactionnel*

Deux types de traitement se distinguent :

- Le traitement des suivis de la réaction qui consiste après prélèvement de l'échantillon du milieu réactionnel, de stopper la réaction par refroidissement ou en le gelant brutalement dans de l'azote liquide.
- Après les 300 minutes de réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante puis lavé avec 4 x 100 mL d'eau saturée en NaCl.

### V.2.2. Réaction d'estérification directe pour l'obtention des esters de diglycérol et d'acide undécylénique

Le diglycérol et l'acide undécylénique sont introduits dans un réacteur batch tétracol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'un dean-stark et d'un agitateur mécanique (500 rpm). Le réacteur est chauffé à 120°C. Puis l'acide dodécylbenzène sulfonique (ADBS, 0,0625 équiv. mol.) et le tamis moléculaire 3Å (6 g) sont introduits. Le suivi est réalisé par prélèvements qui sont ensuite analysés.

#### *Traitement post-réactionnel*

Deux types de traitement se distinguent :

- Le traitement des suivis de la réaction qui consiste après prélèvement de l'échantillon du milieu réactionnel, de stopper la réaction par refroidissement ou en le gelant brutalement dans de l'azote liquide.
- Après les 300 minutes de réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante puis lavé avec 4 x 100 mL d'eau saturée en NaCl.

### V.2.3. Réaction d'époxydation en présence de *m*-CPBA

#### Réaction :

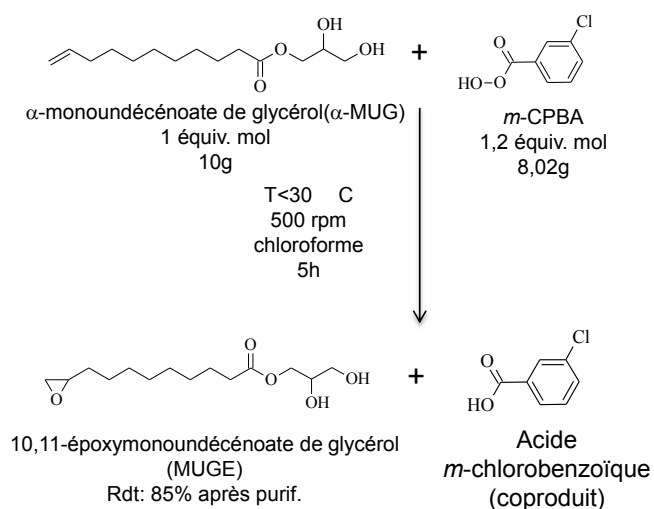


Figure V-1 : Réaction d'époxydation du monoester de glycérol d'acide undécylénique.

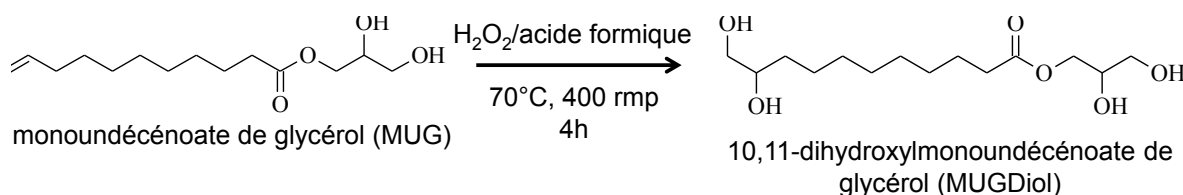
Dans un réacteur batch de 100 mL, le monoundécénoate de glycérol (20 g, 0,077 mol, 1 équiv. mol.) et 50 mL de dichlorométhane sont introduits dans un réacteur de 100 mL. Le milieu réactionnel est agité et la température est maintenue inférieure à 30°C. L'acide métachloroperbenzoïque ou *m*-CPBA (16,03 g, 0,093 mol, 1,2 équiv. mol.) est additionné lentement sous agitation magnétique (500 tr/min). Le milieu réactionnel est suivi par CCM (éluant : acétate d'éthyle) pendant 300 minutes.

#### Traitement post-réactionnel

La réaction est stoppée par ajout d'une solution saturée de sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) dont le rôle est de détruire les peroxydes actifs du catalyseur présent dans le milieu réactionnel. On laisse décanter le mélange dans une ampoule à décanter puis la phase organique (phase supérieure) est lavée avec une solution saturée en sel ( $\text{NaCl}$ ) (40 mL x 4) jusqu'à pH neutre (papier pH) et séchée au  $\text{MgSO}_4$  puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol (MUGE) est purifié par chromatographie colonne sur gel de silice. L'éluent cyclohexane/acétate d'éthyle (70 : 30, v/v) permet d'obtenir le MUGE pur à 97%.

## V.2.4. Réaction d'hydroxylation par l'agent oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/acide formique

### Réaction :

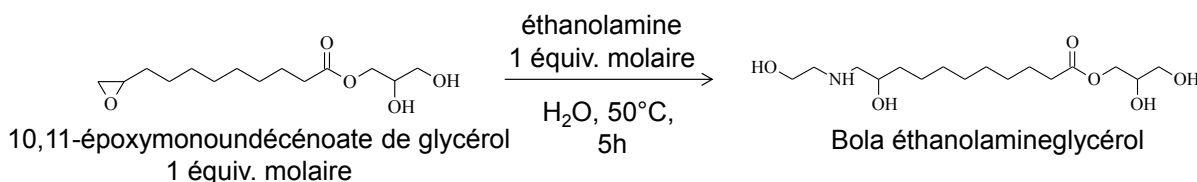


Dans un réacteur batch tétracol de 250 mL équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition, le monoundécénoate de glycérol (0,29 mol, 1 équiv.) et l'acide formique (1,99 mol, 6,8 équiv.) sont introduits. Le milieu réactionnel est refroidi à 0°C sous agitation de 250 rpm et l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30% (0,642 mol, 2,2 équiv.) est additionné goutte à goutte dans le milieu réactionnel à l'aide de l'ampoule à addition.

### Traitement du milieu réactionnel :

La réaction est stoppée par ajout d'une solution saturée de sulfite de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) dont le rôle est de détruire les peroxydes actifs du catalyseur présent dans le milieu réactionnel. On laisse décanter le mélange dans une ampoule à décanter puis la phase organique (phase supérieure) est concentrée à l'évaporateur rotatif.

## V.2.5. Synthèse des molécules bolaamphiphiles aminoalcools



Dans un bicol de 50 mL, le MUGE (0,013 mol, 1 équiv. molaire), l'éthanolamine (0,013 mol, 1 équiv. molaire) et 5 mL d'eau ultra-pure (milliQ) sont introduites et mises sous agitation magnétique à 50°C pendant 5h.

### Traitement post-réactionnel :

La réaction est refroidie à 25°C, puis le bola aminoalcooldglycérol est purifié par extraction au chloroforme (4 x 20 mL). La phase aqueuse contenant le bola aminoalcooldglycérol est concentrée à l'évaporateur rotatif avec addition d'acétonitrile.

Le protocole est le même pour la synthèse du bola diaminobutaneglycérol.



## V.3. Etude de la modélisation cinétique et de régression des données cinétiques de synthèse

### V.3.1. Modélisation cinétique par CONFLEX MM3, MOPAC2012, PM7 et COSMO

Les différents angles de torsion des molécules sont identifiés et modifiés entre  $-180^\circ$  et  $60^\circ$  avec différents pas de variations pour déterminer le conformère de plus faible énergie par mécanique moléculaire avec le module CONFLEX MM3 [199].

La géométrie du conformère ainsi trouvée est alors optimisée en modélisation semi-empirique avec le Logiciel MOPAC2012 [200] en utilisant le modèle généraliste PM7 [201] paramétré sur plus de 360 molécules C.H.O. Le calcul est réalisé en considérant le solvant de façon implicite avec le modèle de solvation COSMO [202]. Celui-ci considère la molécule dans une cavité entourée par un milieu continu caractérisé par sa constante diélectrique et le rayon effectif de van der Waals de la molécule de solvant. Le solvant considéré ici est le glycérol, en excès par rapport aux autres réactifs et produits. La constante diélectrique est de 42,5 et le rayon de 3,07.

### V.3.2. Régression des données cinétiques par GEPASI

Les constantes de vitesse des réactions mises en œuvre pour la production du monoundécénoate de glycérol ont été déterminées en suivant et modélisant l'évolution de la concentration des différentes espèces avec le Logiciel de corrélation cinétique GEPASI v3.30 [75], [76], [203]. En faisant varier les constantes de vitesse des différentes réactions et les concentrations initiales des réactifs dans une certaine gamme de valeurs, nous pouvons déterminer les concentrations théoriques des différentes espèces. Ces dernières sont comparées aux valeurs expérimentales par la méthode des moindres carrés (SSD : sum of squared deviations). La minimisation de la somme des carrés est effectuée avec un algorithme génétique effectuant 1000 générations sur une population de 50 individus de façon à converger rapidement vers le meilleur modèle. En plus de la somme des carrés des résidus, l'écart-type et l'erreur RMSE (root mean square error : racine carrée de l'erreur quadratique moyenne) sont aussi indiqués.

Avec  $n$ , nombre de points ;  $Y$ , valeur expérimentale et  $\hat{Y}$ , valeur estimée de  $Y$

L'énergie d'activation des réactions est calculée en traçant la variation du Logarithme des constantes de vitesse en fonction de l'inverse de la température.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT.$$

$A$  est une constante ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation ( $\text{kcal/mol}$ ),  $T$  est la température (K),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

## V.4. Analyse et caractérisation des produits

### V.4.1. Analyse quantitative des molécules

#### **Révéléateur pour plaque chromatographique sur couche mince (CCM) :**

Le révélateur est une solution comprenant les constituants du Tableau V-1. La solution obtenue est gardée à l'abri de la lumière. Elle permet d'oxyder de nombreuses fonctions organiques telles que les alcools, les aldéhydes ou les alcènes. La plaque CCM est trempée dans la solution contenant le révélateur et la zone immergée est séchée par chauffage pour accélérer la réaction permettant la révélation des molécules éluées.

Produits	Quantité / volume
Carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ )	10 g
Permanganate de potassium ( $KMnO_4$ )	1,5 g
Eau distillée	150 mL
Hydroxyde de sodium (NaOH) à 10%	1,25 mL

Tableau V-1 : Ingrédients de préparation du révélateur au permanganate

#### **Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :**

Cet outil analytique a permis de suivre les transformations chimiques sur l'ensemble des réactions d'estérifications directes des esters de glycérol et d'esters de diglycérol d'acide undécylénique. Le chromatographe est un appareil de marque *Perkin Elmer instrument* couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID). Il est équipé d'une colonne Rtx-5 (Restek) (longueur : 15 m, diamètre interne : 0.32 mm et épaisseur de film : 0.25- $\mu$ m) et d'un injecteur on colonne. Le gaz vecteur est l'hélium avec une pression en tête de colonne de 15 psi.

#### **Programme de température :**

**Injecteur :** à 55°C pendant 0,5 minutes, puis la température augmente jusqu'à 340°C de 200°C/min et elle est maintenue à cette température pendant 30 minutes.

**Four :** à 55°C pendant 0,5 minutes, puis la température augmente jusqu'à 80°C de 45°C/min et elle augmente à 360°C de 10°C/min pendant 16 minutes.

**Détecteur :** 360°C.

#### **Préparation des échantillons pour analyse :**

Dix milligrammes de l'échantillon sont pesés dans un vial et 10 mL de chloroforme sont additionnés pour obtenir une solution à 1 mg/mL. Puis, 40  $\mu$ L du réactif MSHBA sont ajoutés à 160  $\mu$ L de la solution à 1 mg/mL. Le mélange est porté à 103°C pendant 3 minutes et analysé en CPG. Les composés, préalablement purifiés par chromatographie sur gel de silice puis identifiés par RMN, FTIR et spectrométrie de masse, sont

quantifiés par la méthode d'étalonnage externe. Les molécules pures isolées ont été utilisées pour déterminer les temps de rétention. La Figure V-2 montre les droites d'étalonnages du MUG, DUG et TUG. Le même travail a été fait pour le MUDG, DUDG, TUDG et TéUDG.

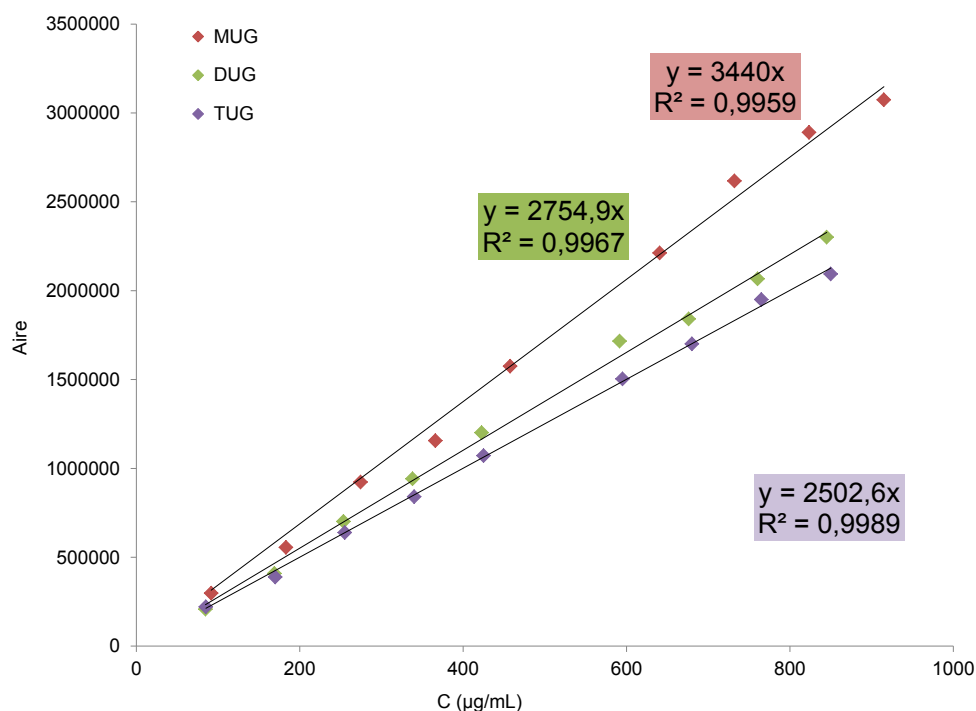


Figure V-2 : Courbe d'étalonnage externe des monoundécénoate de glycérol.

#### Calcul des paramètres étudiés des esters de glycérol d'acide undécylénique :

La composition molaire ( $\delta$ ) :

$$\delta = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^5 n_i} \times 100$$

Equation V-1

Avec  $n_i$  le nombre de moles du composé  $i$  après analyse CPG dans le milieu réactionnel.

Le rendement ( $Ri$ ) :

$$Ri = \frac{na}{nt} \times 100$$

Equation V-2

Avec  $na$ , le nombre de moles du composé  $a$  après analyse CPG et  $nt$ , la masse théorique que la réaction aurait donné si tout le réactif s'était converti en produit souhaité.

La sélectivité ( $Si$ ) :

$$Si = \frac{na}{\sum_{a=1}^3 na} \times 100$$

Equation V-3

Avec  $na$ , le nombre de moles du composé  $a$  après analyse CPG.  $a$  est un ester.

## **V.4.2. Méthodes de caractérisation physico-chimiques des molécules amphiphiles et bolaamphiphiles.**

### **V.4.2.1. Microscopie optique à lumière polarisée**

La Microscopie optique à lumière polarisée est une technique très utilisée pour étudier la physico-chimie de divers systèmes. Cette analyse permet d'étudier l'organisation du système, la forme des objets formés et de déterminer leurs tailles. Ce microscope optique de marque *Nikon Eclipse E600* est muni de deux filtres polarisants. Le principe de fonctionnement repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée. L'observation et le traitement est réalisés à l'aide du Logiciel *NIS-Elements BR Analysis* 4.13.04 64 bit.

### **V.4.2.2. Spectroscopie infra-rouge (FTIR)**

Principe :

L'échantillon est exposé à une gamme de rayonnements électromagnétiques de l'infra-rouge. Traitement du signal obtenu est effectué transformé de fourrier pour faire apparaître les bandes d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées, celles dont l'énergie a été convertie en énergie vibro-rotationnelle.

Préparation et analyse de l'échantillon :

Une pastille est préparé en mélangeant quelque milligramme de la molécule à analyser avec 130 mg de de bromure de potassium (KBr) puis le tout est broyé dans un mortier et mis sous pression. L'analyse est réalisée à l'aide de l'appareil de marque PerkinElmer. L'acquisition se fait à l'aide du Logiciel *Spectrum 65* en une opération, de l'ordre quelque seconde. Un spectre est obtenu et il met en évidence les bandes d'élongation et de déformation des fonctions présentes dans molécules de l'échantillon. Elle sert à montrer la présence du produit synthétisé mais met aussi en évidence les traces de réactifs de produits parasites formés.

### **V.4.2.3. Analyses de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre FOURIER 300 (300 MHz) sur le site de l'INP-ENSIACET de la société Bruker (Karlsruhe, Allemagne). La température d'acquisition a été fixée à 300 K. Les échantillons ont été solubilisés dans du méthanol deutéré ou du chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>). Les déplacements chimiques ont été déterminés avec la référence tétraméthylsilane à 0 ppm (TMS). Les séquences standards ont été appliquées pour les spectres RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et DEPT135.

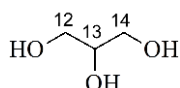
#### V.4.2.4. Spectrométrie de masse

L'analyse est réalisée par l'équipe du service commun de spectrométrie de masse de l'université Paul Sabatier (UPS) à l'aide du spectromètre de masse haute résolution GCT 1er Waters. La technique d'ionisations est DCI CH<sub>4</sub> en introduction directe et en couplage GC/MS pour la détermination des masses exactes.

#### V.4.3. Analyse structurale des molécules obtenues

##### V.4.3.1. Famille des Esters de glycérol de l'acide undécylénique

###### V.4.3.1.1. Glycérol



**RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD) :** δ 3,56 – 3,66 ppm (t, 4H du 2CH<sub>2</sub> en C<sub>12</sub> et en C<sub>14</sub>), 3,67 – 3,74 ppm (d, 1H du CH en C<sub>13</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD) :** δ 64,46 ppm (2C en C<sub>12</sub> en C<sub>14</sub>), 73,97 ppm (1C en C<sub>13</sub>).

###### Analyse par spectroscopie infra-rouge

1044 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-O la fonction alcools primaires.

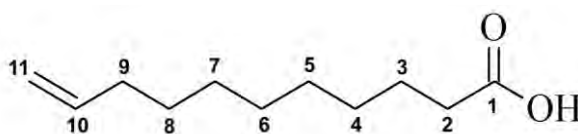
1111 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-O la fonction alcool secondaire.

1332 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H la fonction alcool primaire.

2885 cm<sup>-1</sup> et 29405 cm<sup>-1</sup> correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H des CH<sub>2</sub>-OH.

3398 cm<sup>-1</sup> correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison O-H de s f onctions hydroxyles.

###### V.4.3.1.2. Acide undécylénique



**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :** δ 1,22 – 1,42 ppm (m, 8H des 4CH<sub>2</sub> en C<sub>4-8</sub>), 1,55 – 1,70 ppm (m, 2H du CH<sub>2</sub> en C<sub>3</sub>), 1,96 – 2,10 ppm (2H du CH<sub>2</sub> en C<sub>9</sub>), 2,28 – 2,40 ppm (t, 2H du CH<sub>2</sub> en C<sub>2</sub>), 4,85 – 5,05 ppm (m, 2H du CH<sub>2</sub> en C<sub>11</sub>), 5,71 – 5,89 ppm (ddt, 1H du CH en C<sub>10</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta$  24,46 – 33,96 ppm (8C à  $\text{C}_{2-9}$ ), 114,53 ppm (1C à  $\text{C}_{11}$ ), 139,70 ppm (1C à  $\text{C}_{10}$ ), 181,16 ppm (1C à  $\text{C}_1$ ).

#### Analyse par spectroscopie infra-rouge

1466  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration déformation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2$ .

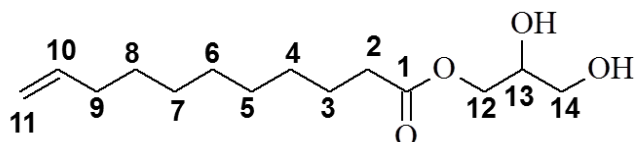
1641  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

1710  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction acide carboxylique.

2855  $\text{cm}^{-1}$  et 2929  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H de la double liaison.

3078  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

#### V.4.3.1.3. $\alpha$ -monoundécénoate de glycérol ( $\alpha$ -MUG, $R_f = 0,14$ )



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\alpha$ -MUG :  $\delta$  (ppm) 1,10- 1,39 ppm (m, 8H des 4 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{4-8}$ ), 1,61 ppm (dd,  $J = 14,5\text{Hz}$ , 7,2 Hz, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ ), 1,97 – 2,09 ppm (m, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_9$ ), 2,34 ppm (t, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 3,64 ppm (ddd,  $J = 17,2\text{ Hz}$ , 11,4 Hz, 4,9 Hz, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{14}$ ), 3,87 - 3,98 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{13}$ ), 4,07 – 4,25 ppm (m, 2H  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12}$ ), 4,85 – 5,05 ppm (m, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 5,71 – 5,89 ppm (ddt,  $J = 16,9\text{ Hz}$ , 10,2 Hz, 6,7 Hz, 1H du CH en  $\text{C}_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\alpha$ -MUG :  $\delta$  25,23 – 34,48 ppm (8 C à  $\text{C}_{2-9}$ ), 63,70 ppm (1C à  $\text{C}_{14}$ ), 65,52 ppm (1C à  $\text{C}_{13}$ ), 70,62 ppm (1C à  $\text{C}_{12}$ ), 114,50 ppm (1C à  $\text{C}_{11}$ ), 139,50 ppm (1C à  $\text{C}_{10}$ ), 174,68 ppm (1C à  $\text{C}_1$ ).

**Spectrométrie de masse :** Le monoundécénoate de glycérol a pour formule brute :  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$  et une masse molaire de 258,35 g/mol. Le pic  $m/z$  259,19 correspond à la masse molaire de la molécule ionisée  $[\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_4]^+$ . Le pic  $m/z$  241,18 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_3]^+$ ) correspond à la perte d'une molécule d'eau du MUG. Le pic  $m/z$  185,15 correspond à la molécule de formule brute  $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2]^+$ . La perte d'une molécule d'eau par cette molécule nous donne le pic à 167,14 de formule brute  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}]^+$ . Le pic  $m/z$  149,13 correspond à la perte d'une molécule d'eau par  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}]^+$ , donc on a  $[\text{C}_{11}\text{H}_{17}]^+$ .

#### Analyse par spectroscopie infra-rouge :

1248  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison C-O des esters.

1469  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration déformation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2$ .

1642  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

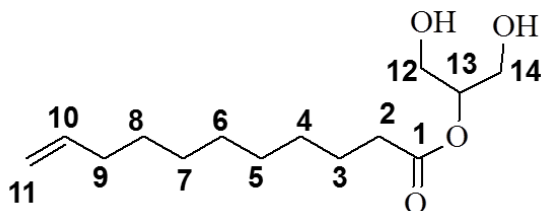
1731  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester.

2851  $\text{cm}^{-1}$  et 2923  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H de la double liaison.

3081  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

3317  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une large et forte bande de vibration d'élongation de la liaison O-H des hydroxyles du glycérol monoestérifié.

#### V.4.3.1.4. $\beta$ -monoundécénoate de glycérol ( $\beta$ -MUG, $R_f = 0,14$ )



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\beta$ -MUG** : 1,10- 1,39 ppm (m, 8H des  $4\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{4-8}$ ), 1,49-1,66 ppm (m, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ ), 1,90 – 2,4 ppm (2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_9$ ), 2,34 ppm (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 3,83 ppm (d,  $J = 4,7$  Hz, 4H des 2  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12}$  et en  $\text{C}_{14}$ ), 5 ppm (m, 1h, CH en  $\text{C}_{13}$ ), 4,85 – 5,05 ppm (m, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 5,71 – 5,89 ppm (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,2 Hz, 6,7 Hz, 1H du CH en  $\text{C}_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\beta$ -MUG** :  $\delta$  25,23 – 34,48 ppm (8 C à  $\text{C}_{2-9}$ ), 62,62 ppm (1C à  $\text{C}_{14}$ ), 62,62 ppm (1C à  $\text{C}_{13}$ ), 74,75 ppm (1C à  $\text{C}_{13}$ ), 114,50 ppm (1C à  $\text{C}_{11}$ ), 139,50 ppm (1C à  $\text{C}_{10}$ ), 174,68 ppm (1C à  $\text{C}_1$ ).

**Spectrométrie de masse** : Le monoundécénoate de glycérol a pour formule brute :  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$  et une masse molaire de 258,35 g/mol. Le pic  $m/z$  259,19 correspond à la masse molaire de la molécule ionisée  $[\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_4]^+$ . Le pic  $m/z$  241,18 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_3]^+$ ) correspond à la perte d'une molécule d'eau du MUG. Le pic  $m/z$  185,15 correspond à la molécule de formule brute  $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2]^+$ . La perte d'une molécule d'eau par cette molécule nous donne le pic à 167,14 de formule brute  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}]^+$ . Le pic  $m/z$  149,13 correspond à la perte d'une molécule d'eau par  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}]^+$ , donc on a  $[\text{C}_{11}\text{H}_{17}]^+$ .

#### Analyse par spectroscopie infra-rouge :

1248  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison C-O des esters.

1469  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration déformation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2$ .

1642  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

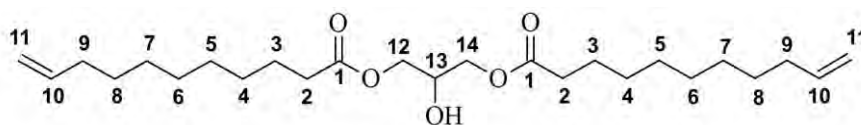
1731  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester.

2851  $\text{cm}^{-1}$  et 2923,49  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H de la double liaison.

3081  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

3317  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une large et forte bande de vibration d'élongation de la liaison O-H des hydroxyles du glycérol monoestérifié.

V.4.3.1.5.  $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de glycérol ( $\alpha,\alpha'$ -DUG,  $R_f = 0,46$ )

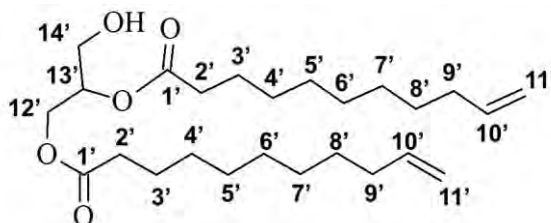


**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\alpha,\alpha'$ -DUG** :  $\delta$  (ppm) 1,16- 1,44 ppm (m, 20H des 10  $\text{CH}_2$  de  $\text{C}_{4-8}$ ), 1,55-1,70 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ ), 2,03 ppm (dd,  $J = 14,2$  Hz, 6,8 Hz, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_9$ ), 2,34 ppm (t,  $J = 7,5$  Hz, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 4,03 – 4,36 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12}$  et  $\text{C}_{14}$ ), 4,88 – 5,04 ppm (m, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 5,04 – 5,12 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{13}$ ), 5,71 – 5,89 ppm (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,2 Hz, 6,7 Hz, 1H du CH en  $\text{C}_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\alpha,\alpha'$ -DUG** :  $\delta$  (ppm) 24,82 - 34,18 ppm (16 C des  $\text{C}_{2-9}$ ), 62,09 ppm (2C en  $\text{C}_{\alpha}$  et  $\alpha'$ ), 68,87 ppm ( $\text{C}_\beta$ ), 114,14 ppm ( $\text{C}_{11}$ ), 139,12 ppm ( $\text{C}_{10}$ ), 173,25 ppm ( $\text{C}_1$ ).

**Spectrométrie de masse** : Le  $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de glycérol a pour formule brute :  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_5$  et une masse molaire de 424,61 g/mol. Le pic  $m/z$  424,32 correspond à la molécule  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_5$ . Le pic  $m/z$  407,32 correspond à  $[\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{O}_4]^+$  à la perte d'une molécule d'eau par le MUG protoné. Le pic  $m/z$  241,18 correspond à la molécule ionisée de formule brute  $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_3]^+$ , elle correspond à la perte du fragment acide undécylénique de formule  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2]^+$ .

V.4.3.1.6.  $\alpha,\beta$ -diundécénoate de glycérol ( $\alpha,\beta$ -DUG,  $R_f = 0,46$ )



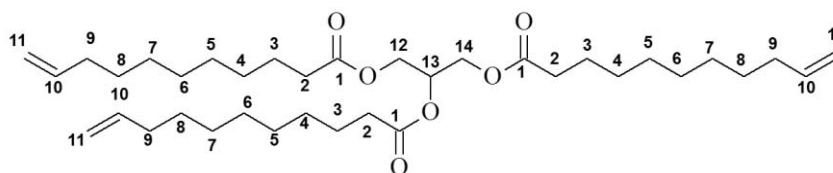
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\alpha,\beta$ -DUG** :  $\delta$  (ppm) 1,16- 1,44 ppm (m, 20H des 10  $\text{CH}_2$  de  $\text{C}_{4-8}$ ), 1,55-1,70 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ ), 2,03 ppm (dd,  $J = 14,2$  Hz, 6,8 Hz, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_9$ ), 2,34 ppm (t,  $J = 7,5$  Hz, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 3,72 ppm (d,  $J = 5,0$  Hz, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{14'}$ ), 4,88 – 5,04 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11'}$ ), 5,04 – 5,12 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{13'}$ ), 5,71 – 5,89 ppm (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,2 Hz, 6,7 Hz, 1H du CH en  $\text{C}_{10'}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\alpha,\beta$ -DUG** :  $\delta$  (ppm) 24,82 - 34,18 ppm (16 C des  $\text{C}_{2'-9'}$ ), 61,60 ppm ( $\text{C}_{14'}$ ), 72,09 ppm ( $\text{C}_{13'}$ ), 114,14 ppm ( $\text{C}_{11'}$ ), 139,12 ppm ( $\text{C}_{10'}$ ), 173,25 ppm ( $\text{C}_1$ ).

**Spectrométrie de masse** : Le  $\alpha,\beta$ -diundécénoate de glycérol a pour formule brute :  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_5$  et une masse molaire de 424,61 g/mol. Le pic  $m/z$  424,32 correspond à la molécule  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_5$ . Le pic  $m/z$  407,32 correspond à  $[\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{O}_4]^+$  à la perte d'une molécule d'eau par le MUG protoné. Le pic  $m/z$  241,18 correspond à la molécule ionisée de formule brute  $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_3]^+$ , elle correspond à la perte du fragment acide undécylénique de formule  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2]^+$ .



#### V.4.3.1.7. Triundécénoate de glycérol (TUG, $R_f = 0,59$ )



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta$  (ppm) 0,95 - 1,45 ppm (m, 30H des 15  $\text{CH}_2$  de  $\text{C}_{4-8}$ ), 1,45 - 1,75 ppm (m, 6H des 3  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ ), 1,94 - 2,10 ppm (6H du 3  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_9$ ), 2,23 - 2,38 ppm (t, 6H du 3  $\text{CH}_2$  des  $\text{C}_2$ ), 4,08 - 4,19 ppm (m, 2H du 2  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12}$ ), 4,24 - 4,34 ppm (m, 2H du 2  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{14}$ ), 4,88 - 5,04 ppm (m, 6H du 3  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 5,21 - 5,31 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{13}$ ), 5,71 - 5,89 ppm (ddt, 3H du 3CH en  $\text{C}_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta$  (ppm) 24,85 - 34,07 ppm (16 C des  $\text{C}_{2-9}$ ), 65,02 ppm (2 C en  $\text{C}_{12}$  et  $\text{C}_{14}$ ), 68,37 ppm ( $\text{C}_{13}$ ), 114,13 ppm (3C des  $\text{C}_{11}$ ), 139,13 ppm (3C des  $\text{C}_{10}$ ), 173,87 ppm (3C des  $\text{C}_1$ ).

**Spectrométrie de masse :** Le triundécénoate de glycérol a pour formule brute :  $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_6$  et une masse molaire de 590,87 g/mol. Le pic à  $m/z$  590,45 correspond à  $[\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_6]$ . Le pic  $m/z$  407,32 correspond à  $[\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{O}_4]^+$ , elle correspond à la perte du fragment acide undécylénique de formule  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2]^+$ . Le pic  $m/z$  241,18 a pour formule  $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_3]^+$ , elle correspond à la perte de deux fragments acide undécylénique de formule  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2]^+$ . Le pic  $m/z$  166,14 correspond au fragment de formule  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}]^+$ .

#### Analyse par spectroscopie infra-rouge :

1236  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison C-O des esters.

1451  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration déformation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2$ .

1641  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

1744  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester.

2855  $\text{cm}^{-1}$  et 2926,97  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H de la double liaison.

3077  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

### V.4.3.2. Famille des Esters de glycérol de l'acide undécylénique

#### V.4.3.2.1. Diglycérol

Le récapitulatif de l'interprétation des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , de la spectrométrie de masse et de FTIR de l' $\alpha,\alpha'$ -diglycérol est rappelé ici :

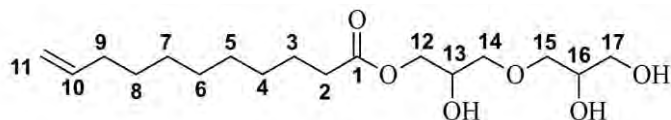
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) :**  $\alpha,\alpha'$ -diglycérol :  $\delta$  3,62 - 3,72 ppm (m, 4H du 2  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{14}$  et  $\text{C}_{15}$ ), 3,74 - 3,80 ppm (m, H du CH en  $\beta'$ ), 3,86 - 3,94 ppm (m, 4H du 2  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  et en  $\alpha'$ ), 3,94 - 4,00 ppm (m, 1H du CH en  $\beta$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) :**  $\alpha,\alpha'$ -diglycérol :  $\delta$  64,34 ppm (2 C en 1 et en 6), 72,27 ppm (2 C à en 2 et en 5), 73,92 ppm (2 C en 3 et 4).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )** :  $\alpha,\beta$ -diglycérol :  $\delta$  63,37 ppm (1 C en 7), 72,60 ppm (1 C en 8), 72,68 ppm (2C en 10 en 10'), 83,28 ppm (1 C en 11).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )** :  $\beta,\beta'$ -diglycérol :  $\delta$  62,53 ppm (4 C en 12), 83,28 ppm (2 C en 13).

#### V.4.3.2.2. $\alpha$ -monoundécénoate de diglycérol ( $\alpha$ -MUDG, $R_f = 0$ )



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha$ -MUDG** :  $\delta$  (ppm) 1,10- 1,39 ppm (m, 10H des 5 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{4-8}$ ), 1,49-1,66 ppm (m, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ ), 1,90 – 2,4 ppm (dd,  $J = 14,1$  Hz, 6,8 Hz, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_9$ ), 2,22 – 2,37 ppm (t, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 3,45 – 3,73 ppm (m, 4H du 2 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{14}$  et  $\text{C}_{15}$ ), 3,73 – 3,85 ppm (m, 2H du 1 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{17}$ ), 3,97 – 4,07 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{16}$ ), 4,07 – 4,13 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{13}$ ), 4,13 – 4,24 ppm (m, 2H  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12}$ ), 4,95 ppm (m, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 5,71 – 5,89 ppm ppm (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,2 Hz, 6,7 Hz, 1H du CH en  $\text{C}_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha$ -MUDG** :  $\delta$  (ppm) 24,99 – 34,27 ppm (8 C à  $\text{C}_{2-9}$ ), 63,63 ppm (1 C à  $\text{C}_{17}$ ), 64,71 ppm (1 C à  $\text{C}_{12}$ ), 68,77 ppm (1 C à  $\text{C}_{13}$ ), 70,66 ppm (1 C à  $\text{C}_{16}$ ), 72,25 ppm (1 C à  $\text{C}_{15}$ ), 72,82 ppm (1 C à  $\text{C}_{14}$ ), 114,31 ppm (1 C à  $\text{C}_{11}$ ), 139,28 ppm (1C à  $\text{C}_{10}$ ), 174,09 ppm (1 C à  $\text{C}_1$ ).

**Spectrométrie de masse** : la présence du fragment à  $m/z = 315,22$  correspond à la perte d'une molécule d'eau par le  $\alpha$ -MUDG. Le fragment à  $m/z = 241,18$  montre la perte du fragment glycérol sur le diglycérol monoestérifié. Le fragment à  $m/z = 149,08$  correspond à la perte du fragment diglycérol du  $\alpha$ -MUDG et le pic à  $m/z = 131,07$  correspond à la perte d'une molécule d'eau du fragment précédant.

#### **Analyse par spectroscopie infra-rouge :**

1641  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

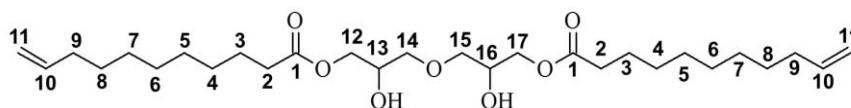
1738  $\text{cm}^{-1}$  et 1740  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester.

2855  $\text{cm}^{-1}$  et 2927  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H.

3078  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

3398  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison O-H de fonctions hydroxyles.

V.4.3.2.3.  $\alpha,\alpha'$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\alpha'$ -DUDG,  $R_f = 0,10$ )



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha,\alpha'$ -DUDG :**  $\delta$  (ppm) 1,16- 1,46 ppm (m, 20H des  $10\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{4-8}$ ), 1,53-1,70 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ ), 1,97 – 2,08 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_9$ ), 2,25 – 2,40 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 3,43 – 3,86 ppm (m, 6H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{14}$  et  $\text{C}_{15}$  et des  $2\text{CH}$  en 13 et 16), 3,95 – 4,25 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12}$  et en  $\text{C}_{17}$ ), 4,85 – 5,05 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 5,71 – 5.89 ppm (ddt,  $J = 16,9 \text{ Hz}$ ,  $10,2 \text{ Hz}$ ,  $6,7 \text{ Hz}$ , 2H du  $2\text{CH}$  en  $\text{C}_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha,\alpha'$ -DUDG :**  $\delta$  (ppm) 24,69 – 34,18 ppm (16C à  $\text{C}_{2-9}$ ), 65,23 ppm (2 C à  $\text{C}_{12}$  et à  $\text{C}_{17}$ ), 68,77 ppm (1C à  $\text{C}_\beta$ ), 69,06 ppm (2 C à  $\text{C}_{16}$  et  $\text{C}_{13}$ ), 72,63 ppm (2 C à  $\text{C}_{14}$  et à  $\text{C}_{15}$ ), 114,53 ppm (2C à  $\text{C}_{11}$ ), 139,68 ppm (2 C à  $\text{C}_{10}$ ), 174,73 ppm (2C à  $\text{C}_1$ ).

**Spectrométrie de masse :** la présence du fragment à  $m/z = 481,1$  correspond à la perte d'une molécule d'eau par le  $\alpha,\alpha'$ -DUDG. Le fragment à  $m/z = 315,22$  montre la perte du fragment undécylénique sur le diester symétrique. Le fragment à  $m/z = 241,18$  correspond à la perte d'une partie du  $\alpha,\alpha'$ -DUDG constitué d'une partie glycérol et de la chaîne undécylénique.

**Analyse par spectroscopie infra-rouge :**

$1239 \text{ cm}^{-1}$  correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison C-O des esters.

$1462 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration déformation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2$ .

$1641 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

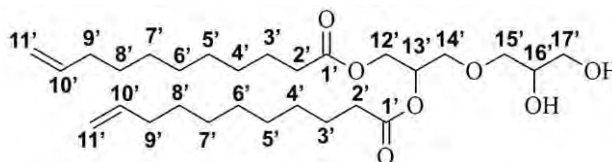
$1740 \text{ cm}^{-1}$  et  $1740 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester.

$2855 \text{ cm}^{-1}$  et  $2927 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H des  $\text{CH}_2$ .

$3077 \text{ cm}^{-1}$  correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

$3428 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison O-H de la fonction hydroxyle.

V.4.3.2.4.  $\alpha,\beta$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta$ -DUDG,  $R_f = 0,102$ )



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha,\beta$ -DUDG :**  $\delta$  (ppm) 1,16- 1,46 ppm (m, 20H des  $10\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{4-8}$ ), 1,53-1,70 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ ), 1,97 – 2,08 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_9$ ), 2,25 – 2,40 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 3,43 – 3,86 ppm (m, 6H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{14'}$  et  $\text{C}_{15'}$  et des  $2\text{CH}$  en  $16'$  et  $17'$ ), 3,95 – 4,25 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12'}$ ), 4,85 – 5,05 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11'}$ ), 5,14 – 5,28 ppm (CH en position  $13'$ ), 5,71 – 5.89 ppm (ddt,  $J = 16,9 \text{ Hz}$ ,  $10,2 \text{ Hz}$ ,  $6,7 \text{ Hz}$ , 2H du  $2\text{CH}$  en  $\text{C}_{10'}$ ).

**Spectrométrie de masse** : la présence du fragment à  $m/z = 481,1$  correspond à la perte d'une molécule d'eau par le  $\alpha,\beta$ -DUDG. Le fragment à  $m/z = 241,18$  correspond à la perte d'une partie du  $\alpha,\beta$ -DUDG constitué d'une partie glycérol et de la chaîne undécylénique.

**Analyse par spectroscopie infra-rouge :**

$1239\text{ cm}^{-1}$  correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison C-O des esters.

$1463\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration déformation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2$ .

$1641\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

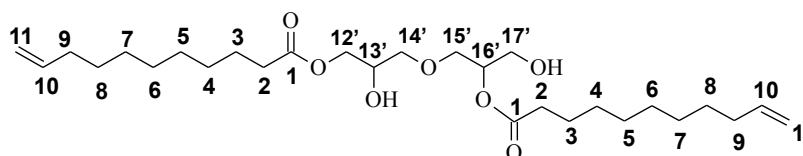
$1740\text{ cm}^{-1}$  correspond à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester.

$2855\text{ cm}^{-1}$  et  $2927\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H des  $\text{CH}_2$ .

$3077\text{ cm}^{-1}$  correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

$3428\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison O-H de la fonction hydroxyle.

V.4.3.2.5.  $\alpha,\beta'$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta'$ -DUDG,  $R_f = 0,10$ )



$\alpha,\beta'$ -diundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta'$ -DUDG,  $R_f = 0,10$ )

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\beta,\beta'$ -DUDG** :  $\delta$  (ppm) 1,16- 1,46 ppm (m, 20H des  $10\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{4''-8''}$ ), 1,53-1,70 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{3''}$ ), 1,97 – 2,08 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{9''}$ ), 2,25 – 2,40 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{2''}$ ), 3,43 – 3,86 ppm (m, 6H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{14''}$ ,  $\text{C}_{15''}$  et  $17''$  et des  $1\text{CH}$  en  $13''$ ), 3,95 – 4,25 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12''}$ ), 4,85 – 5,05 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11''}$ ), 5,35 – 5,45 ppm (2H des 2 CH en position  $16''$ ), 5,71 – 5.89 ppm (ddt,  $J = 16,9\text{ Hz}$ ,  $10,2\text{ Hz}$ ,  $6,7\text{ Hz}$ , 2H du  $2\text{CH}$  en  $\text{C}_{10''}$ ).

**Spectrométrie de masse** : la présence du fragment à  $m/z = 481,1$  correspond à la perte d'une molécule d'eau par le  $\alpha,\beta'$ -DUDG. Le fragment à  $m/z = 315,22$  montre la perte du fragment undécylénique sur le diester symétrique. Le fragment à  $m/z = 241,18$  correspond à la perte d'une partie du  $\alpha,\beta'$ -DUDG constitué d'une partie glycérol et de la chaîne undécylénique.

**Analyse par spectroscopie infra-rouge :**

$1239\text{ cm}^{-1}$  correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison C-O des esters.

$1463\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration déformation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2$ .

$1641\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

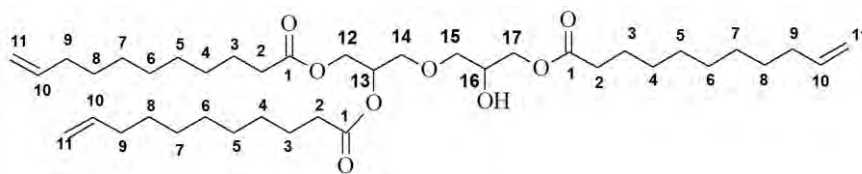
$1740\text{ cm}^{-1}$  correspond à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester.

$2855\text{ cm}^{-1}$  et  $2927\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H des  $\text{CH}_2$ .

$3077\text{ cm}^{-1}$  correspond à une large bande de vibration d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

$3428\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison O-H de la fonction hydroxyle.

V.4.3.2.6.  $\alpha,\beta,\alpha'$ -triundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG,  $R_f = 0,61$ )



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG :**  $\delta$  (ppm) 1,14 - 1,44 ppm (m, 30H des 15 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{4-8}$ ), 1,60 ppm (m, 6H du 3 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ ), 2,03 ppm (q,  $J = 6,8$  Hz, 6H du 3 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_9$ ), 2,31 ppm (ddd,  $J = 10,1$  Hz, 9,3 Hz, 6,2 Hz, 6H du 3 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 3,21 – 4,46 ppm (m, 9H du 4 $\text{CH}_2$  et du 1CH en  $\text{C}_{12}$  et  $\text{C}_{14-17}$ ), 4,86 – 5,05 ppm (m, 6H du 3 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 5,12 – 5,25 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{13}$ ), 5,71 – 5,89 ppm (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,2 Hz, 6,7 Hz, 3H du 3CH en  $\text{C}_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG :**  $\delta$  (ppm) 25,00 – 34,39 ppm (32 C à  $\text{C}_{2-9}$ ), 62,42 ppm (1C à  $\text{C}_{12}$ ), 65,24 ppm (1C à  $\text{C}_{17}$ ), 68,88 ppm (1 C à  $\text{C}_{16}$ ), 69,93 ppm (2 C à  $\text{C}_{13}$ ), 69,98 ppm (2 C à  $\text{C}_{14}$ ), 72,55 ppm (1C à  $\text{C}_{15}$ ), 114,31 ppm (4 C à  $\text{C}_{11}$ ), 139,28 ppm (4 C à  $\text{C}_{10}$ ), 173,16 ppm (4 C à  $\text{C}_1$ ).

Nous ne trouvons pas en RMN ( $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ ) la présence de la forme  $\alpha,\beta,\beta'$ -triundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta,\beta'$ -TUDG).

**Spectrométrie de masse :** la présence du fragment à  $m/z = 648,49$  correspond à la perte d'une molécule d'eau par le  $\alpha,\beta,\alpha'$ -TUDG. Le fragment à  $m/z = 481,35$  montre la perte du fragment undécylénique sur le triester. Le fragment à  $m/z = 315,22$  montre la perte de deux fragments undécylénique du triester de diglycérol. Le fragment à  $m/z = 241,18$  correspond à la perte du  $\alpha$ -MUG constitué d'une partie glycérol et de la chaîne undécylénique.

**Analyse par spectroscopie infra-rouge :**

1239  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une bande de vibration d'élongation de la liaison C-O des esters.

1462  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration déformation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2$ .

1641  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

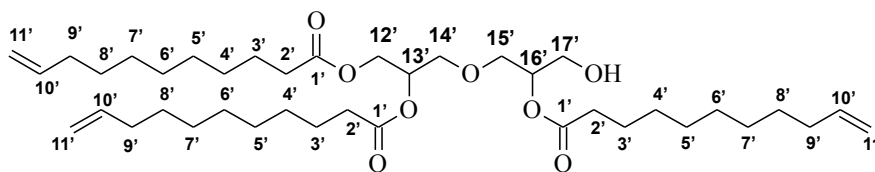
1741  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester.

2856  $\text{cm}^{-1}$  et 2927  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H des  $\text{CH}_2$ .

3077  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

3460  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison O-H de la fonction hydroxyle.

V.4.3.2.7.  $\alpha,\beta,\beta'$ -triundécénoate de diglycérol ( $\alpha,\beta,\beta'$ -TUDG,  $R_f = 0,61$ )



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha,\beta,\beta'$ -TUDG :**  $\delta$  (ppm) 1,14 - 1,44 ppm (m, 30H des  $15\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{4'-8'}$ ), 1,60 ppm (m, 6H du  $3\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{3'}$ ), 2,03 ppm (q,  $J = 6,8$  Hz, 6H du  $3\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{9'}$ ), 2,31 ppm (ddd,  $J = 10,1$  Hz, 9,3 Hz, 6,2 Hz, 6H du  $3\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{2'}$ ), 3,21 – 4,46 ppm (m, 6H du  $3\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12'-15'}$  et  $17'$ ), 4,86 – 5,05 ppm (m, 6H du  $3\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 5,12 – 5,25 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{13'}$ ), 5,35 – 5,45 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{16'}$ ), 5,71 – 5,89 ppm (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,2 Hz, 6,7 Hz, 3H du  $3\text{CH}$  en  $\text{C}_{10'}$ ).

**Spectrométrie de masse :** la présence du fragment à  $m/z = 648,49$  correspond à la perte d'une molécule d'eau par le  $\alpha,\beta,\beta'$ -TUDG. Le fragment à  $m/z = 481,35$  montre la perte du fragment undécylénique sur le triester. Le fragment à  $m/z = 315,22$  montre la perte de deux fragments undécylénique du triester de diglycérol. Le fragment à  $m/z = 241,18$  correspond à la perte du  $\alpha$ -MUG constitué d'une partie glycérol et de la chaîne undécylénique.

**Analyse par spectroscopie infra-rouge :**

$1239\text{ cm}^{-1}$  correspond à une bande de vibration d'élongation de la liaison C-O des esters.

$1462\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration déformation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2$ .

$1641\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

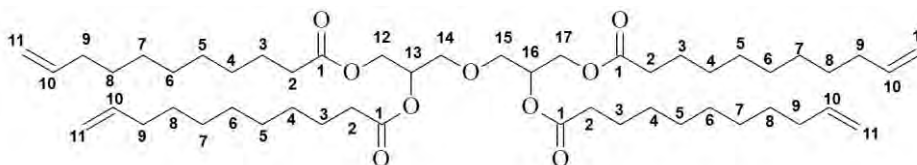
$1741\text{ cm}^{-1}$  correspond à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester.

$2856\text{ cm}^{-1}$  et  $2927\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H des  $\text{CH}_2$ .

$3077\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

$3460\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison O-H de la fonction hydroxyle.

V.4.3.2.8. Tétraundécénoate de diglycérol (TéUDG,  $R_f = 0,89$ )



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du TéUDG :**  $\delta$  (ppm) 1,16 - 1,46 ppm (m, 40H des  $20\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{4-8}$ ), 1,53 - 1,70 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ ), 1,97 – 2,09 ppm (8H du  $4\text{CH}_2$  en  $\text{C}_9$ ), 2,24 – 2,36 ppm (m, 8H du  $4\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 3,45 – 3,80 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{14}$  et  $\text{C}_{15}$ ), 4,00 – 4,40 ppm (m, 4H du  $2\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12}$  et en  $\text{C}_{17}$ ), 4,85 – 5,05 ppm (m, 8H des  $4\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 5,10 – 5,25 ppm (m, 2H du  $2\text{CH}$  en  $\text{C}_{13}$  et  $\text{C}_{16}$ ), 5,71 – 5,89 ppm (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,2 Hz, 6,7 Hz, 1H du CH en  $\text{C}_{10}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du TÉUDG :**  $\delta$  (ppm) 25,00 – 34,39 ppm (32 C à  $\text{C}_{2-9}$ ), 62,98 ppm (2 C à  $\text{C}_{12}$  et à  $\text{C}_{17}$ ), 69,70 ppm (2 C à  $\text{C}_{14}$  et à  $\text{C}_{15}$ ), 69,90 ppm (2 C à  $\text{C}_{13}$  et à  $\text{C}_{16}$ ), 114,31 ppm (4 C à  $\text{C}_{11}$ ), 139,28 ppm (4 C à  $\text{C}_{10}$ ), 173,16 ppm (4 C à  $\text{C}_1$ ).

**Spectrométrie de masse :** le fragment  $m/z = 831,63$  correspond à l'ionisation de toute la molécule tétraundécénoate de diglycérol. Le fragment  $m/z = 647,49$  correspond à la perte du fragment undécylénique par le tétraundécénoate de diglycérol. Le fragment  $m/z = 407,32$  correspond à la perte d'une moitié de la molécule tétraundécénoate de diglycérol. Le fragment  $m/z = 241,18$  correspond au fragment ionisé monoundécénoate de glycérol.

#### Analyse par spectroscopie infra-rouge :

$1239\text{ cm}^{-1}$  correspond à la forte vibration d'élongation de la liaison C-O de la fonction ester.

$1465\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration déformation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2$ .

$1641\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-C de la double liaison.

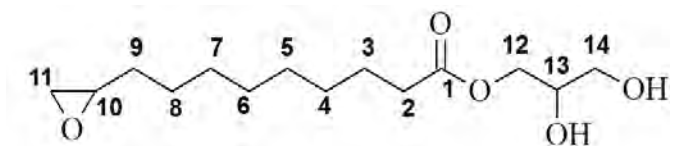
$1732\text{ cm}^{-1}$  et  $1739\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la forte vibration d'élongation de la liaison C=O du carbonyle de la fonction ester.

$2855\text{ cm}^{-1}$  et  $2928\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation forte et moyenne de la liaison C-H.

$3077\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration moyenne d'élongation de la liaison C-H de la double liaison.

### V.4.3.3. Les bolaamphiphiles simples

#### V.4.3.3.1. 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol ( $\alpha$ -MUGE)



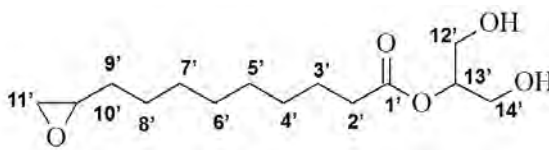
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha$ -MUGE :**  $\delta$  (ppm) 1,10- 1,75 ppm (m, 14H des  $7\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ - $\text{C}_9$ ), 2,25 – 2,40 ppm (t, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 2,43 – 2,49 ppm (m, 1H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 2,71 – 2,77 ppm (m, 1H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 2,85 – 2,95 ppm (m, 1H du CH alcénique en  $\text{C}_{10}$ ), 3,50 – 3,75 ppm (m, 2H du CH en  $\text{C}_{14}$ ), 3,86 – 3,98 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{13}$ ), 4,06 – 4,24 ppm (m, 2H  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{12}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha$ -MUGE :**  $\delta$  (ppm) 24,97 – 34,24 ppm (32 C à  $\text{C}_{2-9}$ ), 47,30 ppm (4 C à  $\text{C}_{11}$ ), 52,62 ppm (4 C à  $\text{C}_{10}$ ), 63,46 ppm (2C à  $\text{C}_{14}$ ), 65,26 ppm (2 C à  $\text{C}_{12}$ ), 70,36 ppm (2 C à  $\text{C}_{13}$ ), 174,45 ppm (4 C à  $\text{C}_1$ ).

**Spectrométrie de masse :** le fragment  $m/z = 257,18$  correspond à la perte d'une molécule d'eau du MUGE. Le fragment  $m/z = 183,14$  correspond à la perte du fragment glycérol du MUGE et le fragment  $m/z = 169,12$  correspond à la perte d'une molécule d'eau du fragment précédant.



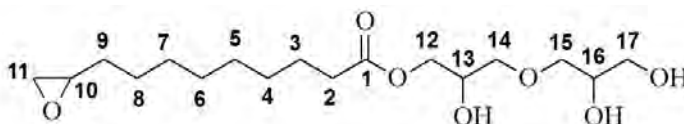
V.4.3.3.2. 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol ( $\beta$ -MUGE)



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\beta$ -MUGE :**  $\delta$  (ppm) 1,10- 1,75 ppm (m, 14H des 7 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ - $\text{C}_9$ ), 2,25 – 2,40 ppm (t, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 2,43 – 2,49 ppm (m, 1H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 2,71 – 2,77 ppm (m, 1H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 2,85 – 2,95 ppm (m, 1H du CH alcénique en  $\text{C}_{10}$ ), 3,80 et 3,85 ppm (4H des 2  $\text{CH}_2$  aux positions 12' et 14' du  $\beta$ -MUG), 4,36 – 4,46 ppm (m, 1H du CH estérifié en  $\text{C}_{13}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\beta$ -MUGE :**  $\delta$  (ppm) 24,97 – 34,24 ppm (32 C à  $\text{C}_{2-9}$ ), 47,30 ppm (4 C à  $\text{C}_{11}$ ), 52,62 ppm (4 C à  $\text{C}_{10}$ ), 63,46 ppm (2C à  $\text{C}_{14}$ ), 65,26 ppm (2 C à  $\text{C}_{12}$ ), 70,36 ppm (2 C à  $\text{C}_{13}$ ), 174,45 ppm (4 C à  $\text{C}_1$ ).

V.4.3.3.3. 10,11-époxy-monoundécénoate de diglycérol ( $\alpha$ -MUDGE)

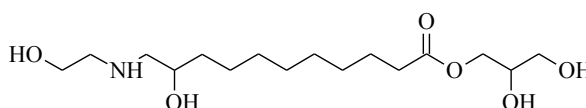


**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha$ -MUDGE :**  $\delta$  (ppm) 1,10- 1,64 ppm (m, 14H des 7 $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_3$ - $\text{C}_9$ ), 2,25 ppm (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_2$ ), 2,45 ppm (dd,  $J = 5$  Hz, 2,8 Hz, 1H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 2,73 ppm (t,  $J = 4,5$  Hz, 1H du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 2,89 ppm (m, 1H du CH en  $\text{C}_{10}$ ), 3,33 – 4,46 ppm (m, 10H en  $\text{C}_{12-17}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du  $\alpha$ -MUDGE :**  $\delta$  (ppm) 24,96 – 34,88 ppm (8 C à  $\text{C}_{2-9}$ ), 47,09 ppm (1 C à  $\text{C}_{11}$ ), 52,46 ppm (1 C à  $\text{C}_{10}$ ), 63,90 ppm (1 C à  $\text{C}_{17}$ ), 65,01 ppm (1 C à  $\text{C}_{12}$ ), 68,62 ppm (1 C à  $\text{C}_{13}$ ), 70,66 ppm (1 C à  $\text{C}_{16}$ ), 72,42 ppm (1 C à  $\text{C}_{15}$ ), 72,67 ppm (1 C à  $\text{C}_{14}$ ), 174,73 ppm (1 C à  $\text{C}_1$ ).

**Spectrométrie de masse :** le fragment  $m/z = 257,18$  correspond à la perte d'une molécule d'eau du MUGE. Le fragment  $m/z = 183,14$  correspond à la perte du fragment glycérol du MUGE et le fragment  $m/z = 169,12$  correspond à la perte d'une molécule d'eau du fragment précédent.

V.4.3.3.4. 10-hydroxy-N-11-((2-hydroxyéthyl)amino)monoundécénoate de glycérol (bola éthanamineglycérol)

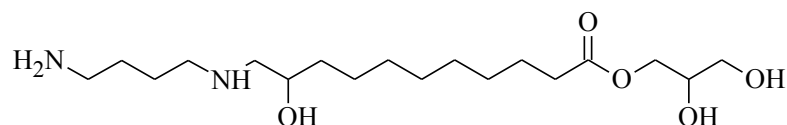


**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du bola éthanamineglycérol :**  $\delta$  (ppm) 2,2 ppm (m, 2H,  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_1'$ ), 3,3 ppm (m, 2H,  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 3,4-4,4 ppm (m, 8H, 3  $\text{CH}_2$  et 2 CH en  $\text{C}_{2', 10}$  et  $\text{C}_{12-14}$ ), 7,93 ppm (m, 1 H du NH).

**RMN  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du bola éthanamineglycérol :**  $\delta$  (ppm) 115.93 ppm (N du NH).



V.4.3.3.5. N,N-11-(diaminobutan)-10-hydroxymonoundécénoate de glycérol (bola diaminobutaneglycérol)



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du bola éthanolamineglycérol :**  $\delta$  (ppm) 2,8 ppm (m, 4H,  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{1'}$  et  $4'$ ), 2,1 ppm (m, 2H,  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}_{11}$ ), 3,4 - 4,2 ppm (m, 6H, 2  $\text{CH}_2$  et 2 CH en  $\text{C}_2$ , 10 et 12-14).

## V.5. Détermination des propriétés physico-chimiques

### V.5.1. Etude des molécules pures par Tensiométrie

Nous mesurons de la tension de surface par la méthode de la lame de Wilhelmy. Cette méthode consiste à déterminer la force nécessaire pour détacher la lame de platine de la surface de l'eau. En effet, une lame de platine est suspendue au bras d'une balance et plongée dans le récipient contenant de l'eau seule ou une solution de concentration connue en solvo-surfactant. La force de traction est enregistrée jusqu'à l'arrachement. Quand le point de rupture du ménisque approche, la force de traction passe par un maximum. Nous obtenons ainsi la tension de surface de l'eau puis des différentes solutions contenant le solvo-surfactant.

Le Logiciel d'exploitation du tensiomètre est Balance 3S GBX. Une solution mère de concentration en phase aqueuse de l'ordre de 10 fois la CAC est préparée et 25 mL d'eau ultra pure sont directement introduits dans le bécher d'analyse contenant un agitateur magnétique. L'analyse débute par la mesure de la tension superficielle de l'eau ultra pure puis des petites fractions de la solution mère sont ajoutées dans les 25 mL d'eau ultra pure afin d'obtenir différentes solutions filles de connues et croissantes à l'aide d'une micropipette. Nous mesurons la tension de surface de chaque solution fille. La mesure est reproductible et les résultats sont identiques à ceux obtenus pour chaque solution solvo-surfactive de concentration connue.

### V.5.2. Etude de la rétention d'eau par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique analytique très utilisée qui permet de mettre en évidence le polymorphisme des molécules et quantifier le pourcentage et le nombre de molécules d'eau retenues dans le gel ou le coagel [187].

Elle permet de déterminer les transitions de phase :

- la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères et des verres métalliques;
- les températures de fusion et de cristallisation ;
- les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (azote) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. L'échantillon subit des changements de température importants. L'ensemble des calculs réalisés par l'interface informatique se fait par rapport au thermocouple positionné entre l'échantillon et la référence.

Dans notre cas, nous utilisons l'analyse DSC pour étudier la rétention d'eau des solvo-surfactants en solution aqueuse. Il est connu dans la littérature que les gels obtenus entre l'eau et le tensioactif contiennent deux types d'eau, une eau libre qui ne participe pas à l'auto-assemblage de la molécule et donc qui n'est pas liée à la structure de l'objet obtenu, et une eau fortement liée c'est-à-dire une eau qui participe à la structuration de la molécule et qui contribue à l'auto-organisation des tensioactifs.

Nous disposons d'une DSC de type *Mettler Toledo Système DSC1Stare (Perkin Elmer, USA)* équipée d'un système de refroidissement intra-refroidisseur. Le gaz de purge est de l'azote dont le débit est de 20 mL/min., Indium ( $T_m = 156,68^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f = 28,45 \text{ J/g}$ ) et d'eau distillée ( $T_m = 0^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f = 333,79 \text{ J/g}$ ) utilisés pour l'étalonnage. Les données ont été analysées en utilisant le Logiciel STARE Evaluation Software (Mettler Toledo). Des échantillons de masse connus (en mg) ont été pesés dans des creusets en aluminium à 0,1 mg près, puis fermés hermétiquement l'aide d'un couvercle en aluminium. Une capsule vide a été utilisée comme référence. Pour effacer l'histoire thermique des échantillons, chaque échantillon a été chauffé à  $80^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes avant l'analyse du comportement thermique. Quatre cycles de refroidissement et de chauffage ont été appliqués avec des vitesses de refroidissement et de chauffage différents respectivement à  $2^\circ\text{C/min}$ ,  $5^\circ\text{C/min}$ ,  $10^\circ\text{C/min}$  et  $20^\circ\text{C/min}$ . Le traitement des résultats se fait en mesurant l'enthalpie du pic à  $0^\circ\text{C}$  qui correspond au pic de fusion de l'eau pure.

### V.5.3. Mesure de l'adsorption en surface par spectrométrie UV

La spectrométrie UV-Vis est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

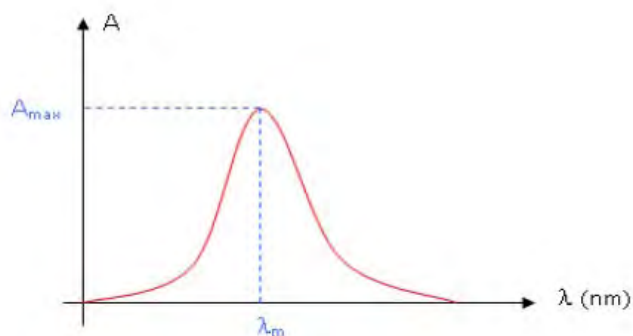


Figure V-3 : Absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité  $I$  de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_0$ . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} \quad \text{équation V-1}$$

L'absorbance ( $A$ ) est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. La relation de Beer-Lambert est décrite à une longueur d'onde donnée  $\lambda$ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution contenant une seule substance absorbante :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c \quad \text{équation V-2}$$

Avec :  $A_\lambda$  est l'absorbance de la solution à une longueur d'onde  $\lambda$ ,  $C$ , la concentration de la solution,  $l$ , la longueur du trajet optique et  $\varepsilon_\lambda$  le coefficient d'extinction molaire de la substance.

Des solutions de concentrations connues dans l'eau des quatre solvo-surfactants bolaamphiphiles ont été préparées dans des fioles jaugées de 100 mL puis analysées dans des cuves en quartz (10 x 10 x 45 mm) de capacité 3,5mL. Une masse de 6 mg de silice est mélangée avec 10 mL d'une des solutions de solvo-surfactants. Le mélange est agité manuellement et au vortex puis laissé reposer pendant 3h. La mesure de l'absorbance de la solution contenant la silice se fait après filtration avec un filtre de 22  $\mu\text{m}$  de CA.

Le spectromètre Ultra-Violet est de marque *UV-1800 Shimadzu* et nous travaillons dans la gamme UV de 600 nm – 190 nm. Nous avons déterminé la courbe d'étalonnage puis la quantité de molécules du monoundécénoate de glycérol adsorbée sur la silice.

#### V.5.4. Analyses microscopiques

Les analyses de Cryo-microscopie électronique à transmission (cryo-TEM) et de microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées en collaboration avec Cédric GAILLARD de l'INRA de Nantes.

Tous les échantillons ont été observés en utilisant une cryo-microscope JEM 1230 (JEOL, Japon) fonctionnant à 80 kV et équipé d'un filament de LaB6. Pour les expériences de cryo-TEM, le microscope a été utilisé dans des conditions à faibles doses ( $<10 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ ), tout en maintenant l'échantillon à  $-178^\circ\text{C}$ . Des études antérieures avaient montré que ces conditions sont appropriées pour la caractérisation des objets de taille nanométrique en films vitreux minces avec un contraste en adéquation avec le rapport signal sur bruit. Les micrographies ont été enregistrées sur un Gatan 1,35k x 1,04k x 12 bit ES500W caméra CCD. La spectroscopie de perte d'énergie d'électrons et de l'analyse d'image (EELS / EFTEM) a été réalisée avec un filtre Gatan (GIF 2001, Gatan, Sunnyvale CA) équipé d'un 1k x 12 bits multiscan à caméra CCD.

### **V.5.5. Etude par microscopie à force atomique (AFM)**

Les images en AFM ont été acquises en milieu d'air ambiant en utilisant l'instrument Parc Scientific Auto-détection CP (Sunnyvale, CA) en utilisant l'instrument Bruker Bioscope (Santa Barbara, CA). Les images AFM ont été enregistrées dans le mode « non-contact » à l'aide des consoles de nitrure de silicium pyramidale classiques obtenus à partir de Digital Instruments (Santa Barbara, CA). Toutes les images en mode non-contacts (à la fois du signal d'erreur et les modes d'imagerie de hauteur) ont été acquises à la force moins élevée possible en balayage (moins de 10 nN) avec une fréquence de balayage de ligne de 1 Hz.

#### *Préparation des échantillons*

La méthode de préparation et d'analyse par microscopie ont été réalisées selon les méthodes décrites dans la littérature [204].

### **V.5.6. Etude par diffraction des rayons X aux petits angles (Small-angle X-ray diffraction (SAXS))**

Ces analyses ont été réalisées au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) à Pessac en collaboration avec L. Navailles et F. Nallet sur l'appareil Nanostar. Ce centre de recherche est entièrement dédié à la diffraction des rayons X et spécifiquement aux études de structure dans la gamme de 1 nm à 100 nm. Le faisceau est fourni par la source classique dans lequel un rayonnement du spectre caractéristique du cuivre. L'accélération des électrons est de 40 kV et le courant du filament est de 35 mA (1000 W). Le rayonnement est émis du  $\text{CuK}_\alpha$  avec une longueur d'onde de  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . Le flux de l'échantillon est de l'ordre de  $10^7$  ph/s. la géométrie du faisceau est circulaire et sa taille est déterminée par un ensemble de trous microscopiques, avec un diamètre de 450  $\mu\text{m}$ .

La trajectoire des photons à l'intérieur de l'appareil est entièrement sous vide primaire ( $10^{-4}$  bar), ainsi les effets de la diffusion de parasites dus à la surface sont évités. Le détecteur est basé sur un système de gaz pour lequel le niveau de bruit est très faible. Le réseau de détection totalise est de  $1024 \times 1024$  pixels, chacune avec 100  $\mu\text{m}$  de côté. Les inhomogénéités de la réponse du détecteur, ainsi que les distorsions spatiales sont correctement corrigées par fichiers de calibration. L'arrêt du faisceau a été faite par petit morceau de plomb en suspension dans le centre du détecteur par des fils très minces constitués de matériau transparent aux rayons X.

Les échantillons sont préparés à  $T^\circ$  ambiante dans des tubes Eppendorf de 1mL avec environ 100-200 mg d'échantillon. Les échantillons sont ensuite chauffés à  $70^\circ\text{C}$  pendant 15 min refroidis à température ambiante et stockés. Les échantillons sont analysés en SAXS dans des tubes capillaires en quartz des 1,5 mm de diamètre et scellés. Avant analyse SAXS, les échantillons sont refroidis à  $-80^\circ\text{C}$  pendant 15H. Les acquisitions SAXS sont réalisées à des températures choisies en fonction du comportement thermique des échantillons caractérisés par DSC de façon à mettre en évidence les différentes structures cristallines mises en évidence par DSC.

Les données rayons X traitées sont normalisées par rapport au temps d'acquisition et corrigées par soustraction du spectre de l'eau.

## **Conclusion générale**

Afin de répondre aux questions fondamentales posées par le projet FUI AGRIBTP, nous avons montré que des molécules biosourcées étaient capables d'apporter des solutions en rétention d'eau, en adsorption aux interfaces grâce à leurs propriétés d'auto-organisation dans les milieux aqueux et aux interfaces, pour apporter des solutions adaptées performants aux besoins du BTP pour la cure du ciment, le démoulage du béton et l'anti adhérence du bitume.

Les esters partiels de glycérol et d'acide undécylénique et les esters partiels de diglycérol linéaire et d'acide undécylénique constituent les premières molécules plateformes à partir de laquelle des molécules de seconde génération ont été synthétisées pour chaque famille.

La synthèse de la première tête de série « glycérol » a fait l'objet d'une étude modèle. Les paramètres cinétiques, constantes de vitesse, énergies d'activation ont été déterminés et il a été montré que la réactivité dépend de l'organisation physico-chimique de ces systèmes « gel fondu ». Les conditions optimales de la synthèse du monoester de glycérol ont été déterminées par méthode de recherche expérimentale adaptée et permettant le transfert de technologie à l'échelle industrielle.

Les compositions exactes des milieux réactionnels ont été quantifiées ainsi que les compositions en régioisomères des molécules pures.

L'ouverture de la liaison vinylique de l'acide undécylénique a conduit à l'obtention des molécules de seconde génération dont le 10,11-époxy-monoundécénoate de glycérol constitue une plateforme de seconde génération. Elle donne l'opportunité de produire de nouvelles molécules à structures bolaamphiphile modulées en fonction des nouvelles fonctionnalités créées à partir de l'ouverture de la fonction époxyde. Nous avons montré ici que la spectroscopie RMN constitue une méthode efficace pour suivre ces transformations chimiques. Ainsi 3 transformations successives donnent accès à 3 générations de molécules dont la structure amphiphile évolue vers des structures bolaamphiphiles neutres ou ionisables grâce à la densification des sites fonctionnels.

Enfin, les propriétés physico-chimiques de chacune de ces générations de molécules ont été étudiées. Les méthodes d'analyse par tensiométrie, de spectroscopie UV-vis, de cryo-microscopie à transmission, de microscopie à transmission et de microscopie à force atomique (AFM) nous ont permis de comprendre le comportement de ces molécules, en solution, aux interfaces liquide/air et liquide/solide dans des conditions diluées. Les méthodes de calorimétrie différentielle à balayage et de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont permis d'accéder à la compréhension de l'organisation de ces molécules à l'état concentré.

L'impact de ce travail de compréhension des comportements physico-chimiques, à travers la mise en évidence des phénomènes d'agrégation du MUG et du MUDG vers la formation d'hydrogels, a été montré avec le traitement de surface pour la cure du ciment, l'anti-adhérence du bitume et la stabilisation d'émulsion pour le démoulage du béton.

En perspective, l'objectif est de développer la tête de série diglycérol, et à partir de la plateforme époxyde, produire des molécules de troisième génération bolaamphiphiles et introduire des sites neutres

et/ou ionisables accepteurs-donneurs de liaison hydrogène pour développer la chimie des interactions non covalentes à partir des molécules et objets biosourcés.

Le travail de caractérisation physico-chimique doit être poursuivi, notamment sur les molécules de troisième génération dont le potentiel à s'auto-organiser à l'échelle nanométrique est réelle. Ceci pour les deux têtes de série « glycérol » et « diglycérol ».

Le contrôle de la régiosélectivité abordée au chapitre III constitue un fort intérêt. En effet l'enrichissement sélectif en un régioisomère particulier de la plateforme époxyde ouvre l'accès à une gamme très large de molécules de troisième génération avec des architectures différentes qui devraient présenter des propriétés physico-chimiques potentiellement variées.



# Bibliographie

- [1] T. Werpy and G. Petersen, "Top Value Added Chemicals From Biomass." US Department of Energy, 2004.
- [2] J. Vandeputte, "Le glycérol « building blocks » majeur de la bioraffinerie oléagineuse," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 19, no. 1, pp. 16–21, Jan. 2012.
- [3] G. Peyrou, V. Rakotondrazafy, Z. Mouloungui, and A. Gaset, "Separation and quantitation of mono-, di-, and triglycerides and free oleic acid using thin-layer chromatography with flame-ionization detection," *Lipids*, vol. 31, no. 1, pp. 27–32, Jan. 1996.
- [4] Z. Mouloungui and C. Gauvrit, "Synthesis and influence of fatty acid esters on the foliar penetration of herbicides," *Ind. Crops Prod.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–15, Mar. 1998.
- [5] V. Eychenne and Z. Mouloungui, "High concentration of 1-(3-)monoglycerides by direct partial esterification of fatty acids with glycerol," *Lipid Fett*, vol. 101, no. 11, pp. 424–427, 1999.
- [6] R. Valentin, M. Alignan, G. Giacinti, F. N. R. Renaud, B. Raymond, and Z. Mouloungui, "Pure short-chain glycerol fatty acid esters and glycerylic cyclocarbonic fatty acid esters as surface active and antimicrobial coagels protecting surfaces by promoting superhydrophilicity," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 365, no. 1, pp. 280–288, Jan. 2012.
- [7] R. Valentin and Z. Mouloungui, "Superhydrophilic surfaces from short and medium chain solvo-surfactants," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 20, no. 1, pp. 33–44, Jan. 2013.
- [8] Z. Mouloungui, "Chevreul Conference: Unusual Ways of Synthesis of Oleophilic Compounds, Beginning from Solid Vegetable Substrates (Oleaginous Seeds), Liquids (Glycerol and Vegetable Oil Derivatives) for the Chemical Industry," *ChemInform*, vol. 37, no. 16, Apr. 2006.
- [9] Z. Mouloungui, V. Rakotondrazafy, R. Valentin, and B. Zebib, "Synthesis of Glycerol 1-Monooleate by Condensation of Oleic Acid with Glycidol Catalyzed by Anion-Exchange Resin in Aqueous Organic Polymorphic System," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 15, pp. 6949–6956, Aug. 2009.
- [10] R. Valentin, A. C. Ngakegni-Limbili, Z. Mouloungui, and J.-M. Ouamba, "Thermal Properties of Monoglycerides from Nephelium Lappaceum L. Oil, as a Natural Source of Saturated and Monounsaturated Fatty Acids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 39, pp. 14089–14098, Oct. 2013.
- [11] H. Bewa and V. Le Ravalec, "Le contexte : reconversion de la chimie vers la chimie verte," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 19, no. 1, pp. 1–5, Jan. 2012.
- [12] A. Merrien, P. Carre, and A. Quinsac, "Des ressources oléagineuses variées potentiellement au service du développement de la chimie verte," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 19, no. 1, pp. 6–9, Jan. 2012.
- [13] "Dossier Lipochimie," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 19, no. 1, pp. 1–15, Jan. 2012.
- [14] "D2.3 - Report on the 'Assessment of the Bio-based Products Market Potential for Innovation,'" BIOCHEM and European Commission, SI2.549080-256268, Sep. 2010.
- [15] R. Armangaud-Batut, "Contribution des corps gras au développement durable : solutions énergétiques et chimiques," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 13, no. 2–3, pp. 187–189, Mar. 2006.
- [16] F. D. Gunstone and F. B. Padley, *Lipid Technologies and Applications*. New York, 1997.
- [17] D. Charlemagne, "Solvant, adjuvant fonctionnel et écosystème," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 12, no. 4, pp. 302–303, Jul. 2005.
- [18] H. Bewa and C. Alfos, "Le marché des agrosolvants," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 12, no. 4, pp. 295–298, Jul. 2005.
- [19] A.-V. Avellan and C. Alfos, "Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que lubrifiants biodégradables," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 12, no. 4, pp. 290–294, Jul. 2005.
- [20] A. Corma, S. Iborra, and A. Velty, "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2411–2502, Jun. 2007.
- [21] C. A. Menzel, "Causes and prevention of crack development in plastic concrete," presented at the Portland cement association meeting, 1954, pp. 130–136.
- [22] K. Wang, J. K. Cable, and Z. Ge, "Evaluation of Pavement Curing Effectiveness and Curing Effects on Concrete Properties," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 18, no. 3, pp. 377–389, 2006.
- [23] A. S. Al-Gahtani, "Effect of curing methods on the properties of plain and blended cement concretes," *Constr. Build. Mater. - CONSTR BUILD MATER*, vol. 24, no. 3, pp. 308–314, 2010.
- [24] G. Lemaire, "CONTRIBUTION A LA MAITRISE DE LA QUALITE DES PAREMENTS DE BETON," Université Toulouse III, 2003.
- [25] A. Guyot, "Advances in reactive surfactants," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 108–109, pp. 3–22, May 2004.
- [26] M. Summers and J. Eastoe, "Applications of polymerizable surfactants," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100–102, pp. 137–152, Feb. 2003.
- [27] M. E. Leser, L. Sagalowicz, M. Michel, and H. J. Watzke, "Self-assembly of polar food lipids," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 123–126, pp. 125–136, Nov. 2006.

- [28] Z.-J. Yao and Y.-L. Wu, "Total synthesis of (10 $\xi$ ,15R,16S,19S,20S,34R)-Corossoline," *Tetrahedron Lett.*, vol. 35, no. 1, pp. 157–160, Jan. 1994.
- [29] H. Chu, N. R. Johnson, N. S. Mason, and Y. Wang, "A [polycation:heparin] complex releases growth factors with enhanced bioactivity," *J. Control. Release Off. J. Control. Release Soc.*, vol. 150, no. 2, pp. 157–163, Mar. 2011.
- [30] Miner and Dalton, *Chemical Properties and Derivatives of Glycerine*. Glycerine Producers' Association, 1965.
- [31] A. M. Ruppert, J. D. Meeldijk, B. W. M. Kuipers, B. H. Ern , and B. M. Weckhuysen, "Glycerol etherification over highly active CaO-based materials: new mechanistic aspects and related colloidal particle formation," *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.*, vol. 14, no. 7, pp. 2016–2024, 2008.
- [32] K. S. Dobson, K. D. Williams, and C. J. Boriack, "The preparation of polyglycerol esters suitable as low-caloric fat substitutes," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 70, no. 11, pp. 1089–1092, Nov. 1993.
- [33] J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, and J. Barrault, "Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 227, no. 1–2, pp. 181–190, Mar. 2002.
- [34] J. Barrault, J.-M. Clacens, and Y. Pouilloux, "Selective Oligomerization of Glycerol Over Mesoporous Catalysts," *Top. Catal.*, vol. 27, no. 1–4, pp. 137–142, Feb. 2004.
- [35] M. V. Sivaiah, S. Robles-Manuel, S. Valange, and J. Barrault, "Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols," *Catal. Today*, vol. 198, no. 1, pp. 305–313, Dec. 2012.
- [36] T. N. Kumar, Y. S. R. Sastry, and G. Lakshminarayana, "Preparation and surfactant properties of diglycerol esters of fatty acids," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 66, no. 1, pp. 153–157, Jan. 1989.
- [37] K. V. Padmaja, B. V. S. K. Rao, R. K. Reddy, P. S. Bhaskar, A. K. Singh, and R. B. N. Prasad, "10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks," *Ind. Crops Prod.*, vol. 35, no. 1, pp. 237–240, Jan. 2012.
- [38] D. H. A. Brito, I. M. Cavalcante, N. R. C. Rocha, M. E. Maier, A. P. D. Lima, M. T. G. F. Schanz, and N. M. P. S. Ricardo, "Synthesis and characterization of diglycerol tetraundecylenate as potential biolubricant," in *IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*, Serra Negra – SP - Brasil, 2014, pp. 1–5.
- [39] V. Eychenne and Z. Mouloungui, "High concentration of 1-(3-)monoglycerides by direct partial esterification of fatty acids with glycerol," *Fett/Lipid*, vol. v. 101(11) p. 424–427, 1999.
- [40] L. V. Fregolente, P. B. L. Fregolente, A. M. Chicuta, C. B. Batistella, R. Maciel Filho, and M. R. Wolf-Maciel, "Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides Using Molecular Distillation," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 85, no. 11, pp. 1524–1528, 2007.
- [41] H. Szel g and W. Zwierzykowski, "The Application of Molecular Distillation to Obtain High Concentration of Monoglycerides," *Fette Seifen Anstrichm.*, vol. 85, no. 11, pp. 443–446, Jan. 1983.
- [42] D. L. Compton, J. A. Laszlo, F. J. Eller, and S. L. Taylor, "Purification of 1,2-diacylglycerols from vegetable oils: Comparison of molecular distillation and liquid CO<sub>2</sub> extraction," *Ind. Crops Prod.*, vol. 28, no. 2, pp. 113–121, Sep. 2008.
- [43] D. L. Compton, K. E. Vermillion, and J. A. Laszlo, "Acyl Migration Kinetics of 2-Monoacylglycerols from Soybean Oil via <sup>1</sup>H NMR," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 4, pp. 343–348, Apr. 2007.
- [44] G. Boswinkel, J. T. P. Derksen, K. van't Riet, and F. P. Cuperus, "Kinetics of acyl migration in monoglycerides and dependence on acyl chainlength," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, no. 6, pp. 707–711, Jun. 1996.
- [45] A. M. Fureby, C. Virto, P. Adlercreutz, and B. Mattiasson, "Acyl Group Migrations in 2-Monoolein," *Biocatal. Biotransformation*, vol. 14, no. 2, pp. 89–111, Jan. 1996.
- [46] L. K. Shrestha, R. G. Shrestha, T. Iwanaga, and K. Aramaki, "Aqueous Phase Behavior of Diglycerol Fatty Acid Esters," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 6, pp. 883–891, Jul. 2007.
- [47] H. A. Goldsmith, "Polyhydric Alcohol Esters of Fatty Acids. Their Preparation, Properties, and Uses.," *Chem. Rev.*, vol. 33, no. 3, pp. 257–349, Dec. 1943.
- [48] P. Quinlin and H. J. W. Jr, "Separation and determination of mono-, Di-, and triglycerides in monoglyceride concentrates," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 35, no. 7, pp. 325–327, Jul. 1958.
- [49] M. Ghandi, A. Mostashari, M. Karegar, and M. Barzegar, "Efficient Synthesis of  $\alpha$ -Monoglycerides via Solventless Condensation of Fatty Acids with Glycerol Carbonate," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 7, pp. 681–685, Jul. 2007.
- [50] V. Godtfredsen, S. Rachlin, D. W. Von, and E. Frederiksen, "Aminoacyloxymethyl Esters of Penicillins," US3850908 (A), 26-Nov-1974.
- [51] M. Van der Steen and C. V. Stevens, "Undecylenic Acid: A Valuable and Physiologically Active Renewable Building Block from Castor Oil," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 8, pp. 692–713, 2009.
- [52] E. Hatzakis, A. Agiomyrgianaki, S. Kostidis, and P. Dais, "High-Resolution NMR Spectroscopy: An Alternative Fast Tool for Qualitative and Quantitative Analysis of Diacylglycerol (DAG) Oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 88, no. 11, pp. 1695–1708, Nov. 2011.
- [53] R. Sacchi, F. Addeo, and L. Paolillo, "<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of virgin olive oil. An overview," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 35, no. 13, pp. S133–S145, 1997.

- [54] R. Sacchi, M. Patumi, G. Fontanazza, P. Barone, P. Fiordiponti, L. Mannina, E. Rossi, and A. L. Segre, "A high-field  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance study of the minor components in virgin olive oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, no. 6, pp. 747–758, Jun. 1996.
- [55] G. Vlahov and C. S. Angelo, "The Structure of Triglycerides of Monovarietal Olive Oils: A  $^{13}\text{C}$ -NMR Comparative Study," *Lipid Fett*, vol. 98, no. 6, pp. 203–205, 1996.
- [56] G. Knothe and J. A. Kenar, "Determination of the fatty acid profile by  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 106, no. 2, pp. 88–96, 2004.
- [57] Solvay Chemicals, "Diglycerol - Polyglycerols." [Online]. Available: <http://www.solvaychemicals.com>. [Accessed: 12-Dec-2014].
- [58] M. Martínez, R. Oliveros, and J. Aracil, "Synthesis of Biosurfactants: Enzymatic Esterification of Diglycerol and Oleic Acid. 1. Kinetic Modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 11, pp. 6609–6614, Jun. 2011.
- [59] V. Eycheenne, L. Debrauwer, and Z. Mouloungui, "O-etherification between glycerol and glycerol monooleate—demonstration of formation of diglycerol monooleate and triglycerol monooleate by fast atom bombardment-mass spectroscopy and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance," *J. Surfactants Deterg.*, vol. 3, no. 2, pp. 173–177, Apr. 2000.
- [60] L. J. Bellamy, R. F. Lake, and R. J. Pace, "Hydrogen bonding in carboxylic acids—II. Monocarboxylic acids," *Spectrochim. Acta*, vol. 19, no. 2, pp. 443–449, Feb. 1963.
- [61] P. Excoffon and Y. Marechal, "Infrared spectra of H-bonded systems: saturated carboxylic acid dimers," *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 28, no. 2, pp. 269–283, Feb. 1972.
- [62] C. Lacaze-Dufaure and Z. Mouloungui, "Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 204, no. 2, pp. 223–227, Dec. 2000.
- [63] S. Cassel, C. Debaig, T. Benvegnu, P. Chaimbault, M. Lafosse, D. Plusquellec, and P. Rollin, "Original Synthesis of Linear, Branched and Cyclic Oligoglycerol Standards," *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2001, no. 5, pp. 875–896, 2001.
- [64] K. Manabe, S. Imura, X.-M. Sun, and S. Kobayashi, "Dehydration Reactions in Water. Brønsted Acid–Surfactant–Combined Catalyst for Ester, Ether, Thioether, and Dithioacetal Formation in Water," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 40, pp. 11971–11978, 2002.
- [65] A. Macierzanka and H. Szeląg, "Esterification Kinetics of Glycerol with Fatty Acids in the Presence of Zinc Carboxylates: Preparation of Modified Acylglycerol Emulsifiers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 24, pp. 7744–7753, 2004.
- [66] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2 edition. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, 1999.
- [67] L. H. Dunlap and J. S. Heckles, "Catalyzed esterification of oleic acid," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 37, no. 6, pp. 281–285, Jun. 1960.
- [68] M. M. Emtir, F. S. Guner, O. S. Kabasakal, A. T. Erciyes, and E. Ekinci, "Kinetics of Esterification Reaction between Glycerol and Oleic Acid in the Presence of Pyridine," *Lipid Fett*, vol. 97, no. 9, pp. 347–351, 1995.
- [69] F. S. Guner, A. Sirkecioglu, S. Yilmaz, A. T. Erciyes, and A. Erdem-Senatarlar, "Esterification of oleic acid with glycerol in the presence of sulfated iron oxide catalyst," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, no. 3, pp. 347–351, Mar. 1996.
- [70] N. Sánchez, A. Coteron, M. Martínez, and J. Aracil, "Kinetic analysis and modeling of the esterification of oleic acid and oleyl alcohol using cobalt chloride as catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, no. 8, pp. 1985–1988, Aug. 1992.
- [71] L. Urteaga, N. Sánchez, M. Martínez, and J. Aracil, "Kinetic study of the synthesis of n-octyl octanoate using cobalt chloride as catalyst," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 17, no. 3, pp. 210–215, 1994.
- [72] R. O. Feuge, E. A. Kraemer, and A. E. Bailey, "Modification of Vegetable oils. IV. Reesterification of fatty acids with glycerol," *Oil Soap*, vol. 22, no. 8, pp. 202–207, Aug. 1945.
- [73] L. Hartman, "Esterification rates of some saturated and unsaturated fatty acids with glycerol," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 43, no. 9, pp. 536–538, Sep. 1966.
- [74] N. Sánchez, M. Martínez, and J. Aracil, "Selective Esterification of Glycerine to 1-Glycerol Monooleate. 1. Kinetic Modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 1524–1528, May 1997.
- [75] P. Mendes, "GEPASI: a software package for modelling the dynamics, steady states and control of biochemical and other systems," *Comput. Appl. Biosci. CABIOS*, vol. 9, no. 5, pp. 563–571, Oct. 1993.
- [76] P. Mendes, "Biochemistry by numbers: simulation of biochemical pathways with Gepasi 3," *Trends Biochem. Sci.*, vol. 22, no. 9, pp. 361–363, Sep. 1997.
- [77] Y. Han and Y. Chu, "The catalytic properties and mechanism of cyclohexane/DBSA/water microemulsion system for esterification," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 237, no. 1–2, pp. 232–237, Aug. 2005.
- [78] L. Jing, X. J. Li, Y. C. Han, and Y. Chu, "The esterification in cyclohexane/DBSA/water microemulsion system," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 326, no. 1–2, pp. 37–41, Aug. 2008.
- [79] W. Li, W. Du, Q. Li, T. Sun, and D. Liu, "Study on acyl migration kinetics of partial glycerides: Dependence on temperature and water activity," *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 63, no. 1–2, pp. 17–22, Apr. 2010.
- [80] A. F. Vikbjerg, H. Mu, and X. Xu, "Parameters affecting incorporation and by-product formation during the production of structured phospholipids by lipase-catalyzed acidolysis in solvent-free system," *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 36, no. 1–6, pp. 14–21, Nov. 2005.

- [81] R. H. Myers and D. C. Montgomery, *Response Surface Methodology: Process and Product in Optimization Using Designed Experiments*, 1st ed. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [82] M. Farooq Anjum, I. Tasadduq, and K. Al-Sultan, "Response surface methodology: A neural network approach," *Eur. J. Oper. Res.*, vol. 101, no. 1, pp. 65–73, Aug. 1997.
- [83] D. Baş and İ. H. Boyacı, "Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology," *J. Food Eng.*, vol. 78, no. 3, pp. 836–845, Feb. 2007.
- [84] N. Sánchez, M. Martínez, and J. Aracil, "Selective Esterification of Glycerine to 1-Glycerol Monooleate. 2. Optimization Studies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 1529–1534, May 1997.
- [85] A. Ismail, M. Linder, and M. Ghoul, "Optimization of butylgalactoside synthesis by  $\beta$ -galactosidase from *Aspergillus oryzae*," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 25, no. 3–5, pp. 208–213, Aug. 1999.
- [86] G. E. P. Box, J. S. Hunter, and Hunter, *Statistics for Experimenters*. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [87] D. H. Doehlert, "Uniform Shell Designs," *J. R. Stat. Soc. Ser. C Appl. Stat.*, vol. 19, no. 3, pp. 231–239, Jan. 1970.
- [88] R. Caulcutt and R. Boddy, *Statistics for analytical chemists*. London: Chapman and Hall, 1983.
- [89] J. Goupy, *Plans d'expérience pour surfaces de réponse*. Dunod. Paris., 1999.
- [90] J.-H. Fuhrhop and T. Wang, "Bolaamphiphiles," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 6, pp. 2901–2938, Jun. 2004.
- [91] G. Cravotto, E. Calcio Gaudino, A. Barge, A. Binello, A. Albertino, and C. Aghemo, "Synthesis of 1-octacosanol and GC-C-IRMS discrimination of samples from different origin," *Nat. Prod. Res.*, vol. 24, no. 5, pp. 428–439, Mar. 2010.
- [92] J. E. White, J. D. Earls, J. W. Sherman, L. C. Lopez, and M. L. Dettloff, "Step-growth polymerization of 10,11-epoxyundecanoic acid. Synthesis and properties of a new hydroxy-functionalized thermoplastic polyester," *Polymer*, vol. 48, no. 14, pp. 3990–3998.
- [93] P. Brougham, M. S. Cooper, D. A. Cummers, H. Heaney, and N. Thompson, "Oxidation Reactions Using Magnesium Monoperphthalate: A Comparison with *m*-Chloroperoxybenzoic Acid," *Synthesis*, vol. 1987, no. 11, pp. 1015–1017, 1987.
- [94] G. G. Abbot and F. D. Gunstone, "Fatty acids, Part 31 The formation of some substituted vic-epoxyoctadecanoates and their conversion to 1,4-epoxides and other compounds," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 7, no. 4, pp. 290–302, Dec. 1971.
- [95] M. S. F. Lie Ken Jie, M. Khysar Pasha, and C. K. Lam, "Ultrasonically stimulated oxidation reactions of 2,5-disubstituted C18 furanoid fatty ester," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 85, no. 2, pp. 101–106, Feb. 1997.
- [96] M. S. Cooper, H. Heaney, A. J. Newbold, and W. R. Sanderson, "Oxidation Reactions Using Urea-Hydrogen Peroxide; A Safe Alternative to Anhydrous Hydrogen Peroxide," *Synlett*, vol. 1990, no. 09, pp. 533–535, 1990.
- [97] J. Salimon and N. Salih, "Oleic Acid Diesters: Synthesis, Characterization and Low Temperature Properties," *European Journal of Scientific Research*, vol. 32, no. 2, p. 216, 2009.
- [98] M. S. Lie Ken Jie and M. K. Pasha, "Epoxidation reactions of unsaturated fatty esters with potassium peroxomonosulfate," *Lipids*, vol. 33, no. 6, pp. 633–637, Jun. 1998.
- [99] R. Riedl, R. Tappe, and A. Berkessel, "Probing the Scope of the Asymmetric Dihydroxylation of Polymer-Bound Olefins. Monitoring by HRMAS NMR Allows for Reaction Control and On-Bead Measurement of Enantiomeric Excess," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 35, pp. 8994–9000, 1998.
- [100] N. Azizi and M. R. Saidi, "Highly Chemoselective Addition of Amines to Epoxides in Water," *Org. Lett.*, vol. 7, no. 17, pp. 3649–3651, Aug. 2005.
- [101] D. F. Evans and H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 2 edition. New York: Wiley-VCH, 1999.
- [102] D. O. Grigoriev and R. Miller, "Mono- and multilayer covered drops as carriers," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 48–59, Feb. 2009.
- [103] S. E. Friberg, "Applications of amphiphilic association structures," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 32, no. 2–3, pp. 167–182, Aug. 1990.
- [104] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, "Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 0, pp. 1525–1568, Jan. 1976.
- [105] S. Krimm, "The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 18, no. 10, pp. 687–687, Oct. 1980.
- [106] E. J. Acosta, J. S. Yuan, and A. S. Bhakta, "The Characteristic Curvature of Ionic Surfactants," *J. Surfactants Deterg.*, vol. 11, no. 2, pp. 145–158, May 2008.
- [107] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition: Revised Third Edition*, 3 edition. Burlington, MA: Academic Press, 2011.
- [108] T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, and K. Takarabe, "Formation of stable bilayer assemblies in water from single-chain amphiphiles. Relationship between the amphiphile structure and the aggregate morphology," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 18, pp. 5401–5413, Sep. 1981.
- [109] C. Tauzin, "Contribution à l'étude et à la recherche d'applications spécifiques de la technique de fractionnement par bulles," INSA Toulouse, 1979.



- [110] S. Queste, P. Bauduin, D. Touraud, W. Kunz, and J.-M. Aubry, "Short chain glycerol 1-monoethers—a new class of green solvo-surfactants," *Green Chem.*, vol. 8, no. 9, pp. 822–830, Sep. 2006.
- [111] Y. Zhu, A.-G. Fournial, V. Molinier, N. Azaroual, G. Vermeersch, and J.-M. Aubry, "Self-Association of Short-Chain Nonionic Amphiphiles in Binary and Ternary Systems: Comparison between the Cleavable Ethylene Glycol Monobutyrate and Its Ether Counterparts," *Langmuir*, vol. 25, no. 2, pp. 761–768, Jan. 2009.
- [112] K. Lunkenheimer, S. Schrödle, and W. Kunz, "Dowanol DPnB in water as an example of a solvo-surfactant system: adsorption and foam properties," in *Trends in Colloid and Interface Science XVII*, Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 14–20.
- [113] N. Rataj and J.-M. Aubry, "Volatile Aqueous Microemulsions of Perfumes and Essential Oils Based on the Use of Solvo-Surfactants," WO2014080150 (A1), 30-May-2014.
- [114] K. Lunkenheimer, S. Schrödle, and W. Kunz, "Dowanol DPnB in water as an example of a solvo-surfactant system: adsorption and foam properties," in *Trends in Colloid and Interface Science XVII*, Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 14–20.
- [115] J. T. Davies, "A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent," *Proceedings of the International Congress of Surface Activity*, vol. 1, pp. 426–38, 1957.
- [116] A. G. Marangoni, S. H. J. Idziak, C. Vega, H. Batte, M. Ollivon, P. S. Jantzi, and J. W. E. Rush, "Encapsulation-structuring of edible oil attenuates acute elevation of blood lipids and insulin in humans," *Soft Matter*, vol. 3, no. 2, pp. 183–187, Jan. 2007.
- [117] F. Grieser and C. J. Drummond, "The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 20, pp. 5580–5593, Oct. 1988.
- [118] I. F. Uchegbu and S. P. Vyas, "Non-ionic surfactant based vesicles (niosomes) in drug delivery," *Int. J. Pharm.*, vol. 172, no. 1–2, pp. 33–70, Oct. 1998.
- [119] G. P. Kumar and P. Rajeshwarrao, "Nonionic surfactant vesicular systems for effective drug delivery—an overview," *Acta Pharm. Sin. B*, vol. 1, no. 4, pp. 208–219, Dec. 2011.
- [120] L. Sagalowicz, M. E. Leser, H. J. Watzke, and M. Michel, "Monoglyceride self-assembly structures as delivery vehicles," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 17, no. 5, pp. 204–214, May 2006.
- [121] E. S. Lutton, "Phase behavior of aqueous systems of monoglycerides," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 42, no. 12, pp. 1068–1070, Dec. 1965.
- [122] J. H. Harwell, J. C. Hoskins, R. S. Schechter, and W. H. Wade, "Pseudophase separation model for surfactant adsorption: isomerically pure surfactants," *Langmuir*, vol. 1, no. 2, pp. 251–262, 1985.
- [123] D. W. Fuerstenau, "Streaming Potential Studies on Quartz in Solutions of Aminium Acetates in Relation to the Formation of Hemi- micelles at the Quartz-Solution Interface," *J. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 7, pp. 981–985, 1956.
- [124] P. Somasundaran and D. W. Fuerstenau, "Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interface," *J. Phys. Chem.*, vol. 70, no. 1, pp. 90–96, 1966.
- [125] P. M. McGuiggan and R. M. Pashley, "Forces between mica surfaces in dilute solutions of a double-chained quaternary ammonium ion surfactant," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 124, no. 2, pp. 560–569, Aug. 1988.
- [126] M. Lindheimer, S. Keh, S. Zaini, and S. Partyka, "Interfacial aggregation of nonionic surfactants onto silica gel: Calorimetric evidence," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 138, no. 1, pp. 83–91, 1990.
- [127] S. Partyka, S. Zaini, M. Lindheimer, and B. Brun, "The adsorption of non-ionic surfactants on a silica gel," *Colloids Surf.*, vol. 12, pp. 255–270, 1984.
- [128] R. Denoyel and J. Rouquerol, "Thermodynamic (including microcalorimetry) study of the adsorption of nonionic and anionic surfactants onto silica, kaolin, and alumina," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 143, no. 2, pp. 555–572, May 1991.
- [129] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, "786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids," *J. Chem. Soc. Resumed*, no. 0, pp. 3973–3993, Jan. 1960.
- [130] S. Paria and K. C. Khilar, "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 110, no. 3, pp. 75–95, Aug. 2004.
- [131] G. D. Parfitt, C. H. Rochester, S. J. Clunie, and B. T. Ingram, *Adsorption from solution at the solid/liquid interface*. New York: Academic Press, 1983.
- [132] H. Kunieda, L. K. Shrestha, D. P. Acharya, H. Kato, Y. Takase, and J. M. Gutierrez, "Super-stable nonaqueous foams in diglycerol fatty acid esters- : Non polar oil systems," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 133–142, 2007.
- [133] L. K. Shrestha, M. Kaneko, T. Sato, D. P. Acharya, T. Iwanaga, and H. Kunieda, "Phase Behavior of Diglycerol Fatty Acid Esters–Nonpolar Oil Systems," *Langmuir*, vol. 22, no. 4, pp. 1449–1454, Feb. 2006.
- [134] J. Holstborg, B. V. Pedersen, N. Krog, and S. K. Olesen, "Physical properties of diglycerol esters in relation to rheology and stability of protein-stabilised emulsions," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 12, no. 3–6, pp. 383–390, Jan. 1999.
- [135] T. W. Jürgen-Hinrich Fuhrhop, "Bolaamphiphiles," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 6, pp. 2901–37, 2004.

- [136] G. H. Escamilla and G. R. Newkome, "Bolaamphiphiles: From Golf Balls to Fibers," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 33, no. 19, pp. 1937–1940, 1994.
- [137] G. Wu, P. Verwilt, J. Xu, H. Xu, R. Wang, M. Smet, W. Dehaen, C. F. J. Faul, Z. Wang, and X. Zhang, "Bolaamphiphiles Bearing Bipyridine as Mesogenic Core: Rational Exploitation of Molecular Architectures for Controlled Self-Assembly," *Langmuir*, vol. 28, no. 11, pp. 5023–5030, Mar. 2012.
- [138] S. Zhang, "Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly," *Nat. Biotechnol.*, vol. 21, no. 10, pp. 1171–1178, Oct. 2003.
- [139] J. J. Bozell, N. C. Tice, N. Sanyal, D. Thompson, J.-M. Kim, and S. Vidal, "Synthesis and self-assembly of glycol-based bolaforms," *J. Org. Chem.*, vol. 73, no. 22, pp. 8763–8771, Nov. 2008.
- [140] G. M. Whitesides and B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales," *Science*, vol. 295, no. 5564, pp. 2418–2421, Mar. 2002.
- [141] Y. Yan, W. Xiong, X. Li, T. Lu, J. Huang, Z. Li, and H. Fu, "Molecular Packing Parameter in Bolaamphiphile Solutions: Adjustment of Aggregate Morphology by Modifying the Solution Conditions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 9, pp. 2225–2230, 2007.
- [142] C. Bize, M. Blanzat, and I. Rico-Lattes, "Self-Assembled Structures of Catanionic Associations: How to Optimize Vesicle Formation?," *J. Surfactants Deterg.*, vol. 13, no. 4, pp. 465–473, Oct. 2010.
- [143] B. Schade and J.-H. Fuhrhop, "Amino acid networks," *New J. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 97–104, 1998.
- [144] X.-L. Sun, N. Biswas, T. Kai, Z. Dai, R. A. Dluhy, and E. L. Chaikof, "Membrane-Mimetic Films of Asymmetric Phosphatidylcholine Lipid Bolaamphiphiles," *Langmuir*, vol. 22, no. 3, pp. 1201–1208, 2005.
- [145] N. Mizoshita and T. Seki, "Flat Orientation of Hydrophobic Cores Induced by Two-Dimensional Confinement of Flexible Bolaamphiphiles at the Air–Water Interface," *Langmuir*, vol. 21, no. 23, pp. 10324–10327, 2005.
- [146] T. Benvegnu, G. Lecollinet, J. Guilbot, M. Roussel, M. Brard, and D. Plusquellec, "Novel bolaamphiphiles with saccharidic polar headgroups: synthesis and supramolecular self-assemblies," *Polym. Int.*, vol. 52, no. 4, pp. 500–506, Apr. 2003.
- [147] J. Guilbot, T. Benvegnu, N. Legros, D. Plusquellec, J.-C. Dedieu, and A. Gulik, "Efficient Synthesis of Unsymmetrical Bolaamphiphiles for Spontaneous Formation of Vesicles and Disks with a Transmembrane Organization," *Langmuir*, vol. 17, no. 3, pp. 613–618, Feb. 2001.
- [148] T. Eguchi, K. Arakawa, K. Kakinuma, G. Rapp, S. Ghosh, Y. Nakatani, and G. Ourisson, "Giant Vesicles from 72-Membered Macrocyclic Archaeal Phospholipid Analogues: Initiation of Vesicle Formation by Molecular Recognition between Membrane Components," *Chem. – Eur. J.*, vol. 6, no. 18, pp. 3351–3358, Sep. 2000.
- [149] I. Kuzmenko, H. Rapaport, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, I. Weissbuch, M. Lahav, and L. Leiserowitz, "Design and Characterization of Crystalline Thin Film Architectures at the Air–Liquid Interface: Simplicity to Complexity," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 6, pp. 1659–1696, Jun. 2001.
- [150] Y. K. Ghosh, S. S. Indi, and S. Bhattacharya, "Thermal Lipid Order–Disorder Transitions in Mixtures of Cationic Cholesteryl Lipid Analogues and Dipalmitoyl Phosphatidylcholine Membranes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 42, pp. 10257–10265, Oct. 2001.
- [151] R. Nagarajan, "Self-Assembly of Bola Amphiphiles," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 55, no. 1–6, pp. 251–273, May 1987.
- [152] M. Roussel, V. Lognon, D. Plusquellec, and T. Benvegnu, "Monolayer lipid membrane-forming dissymmetrical bolaamphiphiles derived from alginate oligosaccharides," *Chem. Commun.*, no. 34, p. 3622, 2006.
- [153] P. Gao and M. Liu, "Compression Induced Helical Nanotubes in a Spreading Film of a Bolaamphiphile at the Air/Water Interface," *Langmuir*, vol. 22, no. 16, pp. 6727–6729, Aug. 2006.
- [154] K. Köhler, G. Förster, A. Hauser, B. Dobner, U. F. Heiser, F. Ziethe, W. Richter, F. Steiniger, M. Drechsler, H. Stettin, and A. Blume, "Self-Assembly in a Bipolar Phosphocholine–Water System: The Formation of Nanofibers and Hydrogels," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, no. 2, pp. 245–247, Jan. 2004.
- [155] K. Köhler, G. Förster, A. Hauser, B. Dobner, U. F. Heiser, F. Ziethe, W. Richter, F. Steiniger, M. Drechsler, H. Stettin, and A. Blume, "Temperature-dependent behavior of a symmetric long-chain bolaamphiphile with phosphocholine headgroups in water: from hydrogel to nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 51, pp. 16804–16813, Dec. 2004.
- [156] T. Kai, X.-L. Sun, K. M. Faucher, R. P. Apkarian, and E. L. Chaikof, "Design and Synthesis of Asymmetric Acyclic Phospholipid Bolaamphiphiles," *J. Org. Chem.*, vol. 70, no. 7, pp. 2606–2615, Apr. 2005.
- [157] T. Benvegnu, G. Réthoré, M. Brard, W. Richter, and D. Plusquellec, "Archaeosomes based on novel synthetic tetraether-type lipids for the development of oral delivery systems," *Chem. Commun.*, no. 44, pp. 5536–5538, Nov. 2005.
- [158] N. Nuraje, H. Bai, and K. Su, "Bolaamphiphilic molecules: Assembly and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 302–343, Feb. 2013.
- [159] N. Jayasuriya, S. Bosak, and S. L. Regen, "Supramolecular surfactants : polymerized bolaphiles exhibiting extraordinarily high membrane-disrupting activity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 15, pp. 5851–5854, 1990.
- [160] N. Jayasuriya, S. Bosak, and S. L. Regen, "Design, synthesis, and activity of membrane-disrupting bolaphiles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 15, pp. 5844–5850, 1990.

- [161] N. Kameta, M. Masuda, H. Minamikawa, Y. Mishima, I. Yamashita, and T. Shimizu, "Functionalizable Organic Nanochannels Based on Lipid Nanotubes: Encapsulation and Nanofluidic Behavior of Biomacromolecules," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 14, pp. 3553–3560, Jul. 2007.
- [162] Y. Jin, N. Qi, L. Tong, and D. Chen, "Self-assembled drug delivery systems. Part 5: Self-assemblies of a bolaamphiphilic prodrug containing dual zidovudine," *Int. J. Pharm.*, vol. 386, no. 1–2, pp. 268–274, Feb. 2010.
- [163] R. Fornasier, P. Scrimin, P. Tecilla, and U. Tonellato, "Bolaform and classical cationic metallomicelles as catalysts of the cleavage of p-nitrophenyl picolinate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 1, pp. 224–229, Jan. 1989.
- [164] A. Cipiciani, M. C. Fracassini, R. Germani, G. Savelli, and C. A. Bunton, "Nucleophilic aromatic substitution in solutions of cationic bolaform surfactants," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 5, pp. 547–551, Jan. 1987.
- [165] C. A. Bunton, E. L. Dorwin, G. Savelli, and V. C. Si, "Hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl phosphate catalyzed by single-chain, twin-tailed and bolaform surfactants," *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, vol. 109, no. 2, pp. 64–69, Jan. 1990.
- [166] J. M. Kim and D. H. Thompson, "Tetraether bolaform amphiphiles as models of archaeobacterial membrane lipids: synthesis, differential scanning calorimetry, and monolayer studies," *Langmuir*, vol. 8, no. 2, pp. 637–644, Feb. 1992.
- [167] S.-Y. Lee, X. Gao, and H. Matsui, "Biomimetic and Aggregation-Driven Crystallization Route for Room-Temperature Material Synthesis: Growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on Peptide Assemblies as Nanoreactors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 10, pp. 2954–2958, Mar. 2007.
- [168] N. Nuraje, K. Su, A. Haboosheh, J. Samson, E. P. Manning, N. -I. Yang, and H. Matsui, "Room Temperature Synthesis of Ferroelectric Barium Titanate Nanoparticles Using Peptide Nanorings as Templates," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 807–811, Mar. 2006.
- [169] P. Gao, C. Zhan, and M. Liu, "Controlled Synthesis of Double- and Multiwall Silver Nanotubes with Template Organogel from a Bolaamphiphile," *Langmuir*, vol. 22, no. 2, pp. 775–779, Jan. 2006.
- [170] N. Nuraje, I. A. Banerjee, R. I. MacCusprie, L. Yu, and H. Matsui, "Biological Bottom-Up Assembly of Antibody Nanotubes on Patterned Antigen Arrays," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 26, pp. 8088–8089, Jul. 2004.
- [171] H. Matsui, P. Porrata, and G. E. Douberly, "Protein Tubule Immobilization on Self-Assembled Monolayers on Au Substrates," *Nano Lett.*, vol. 1, no. 9, pp. 461–464, Sep. 2001.
- [172] J.-B. Huang, M. Mao, and B.-Y. Zhu, "The surface physico-chemical properties of surfactants in ethanol–water mixtures," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 155, no. 2–3, pp. 339–348, Sep. 1999.
- [173] K. Lunkenheimer, S. Schrödle, and W. Kunz, "Dowanol DPnB in water as an example of a solvo-surfactant system: adsorption and foam properties," in *Trends in Colloid and Interface Science XVII*, Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 14–20.
- [174] A. P. Robertson and J. O. Leckie, "Cation Binding Predictions of Surface Complexation Models: Effects of pH, Ionic Strength, Cation Loading, Surface Complex, and Model Fit," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 188, no. 2, pp. 444–472, Apr. 1997.
- [175] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. New York: Wiley-Blackwell, 1979.
- [176] M. Soria-Sánchez, A. Maroto-Valiente, A. Guerrero-Ruiz, and D. M. Nevskaya, "Adsorption of non-ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic carbon surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 343, no. 1, pp. 194–199, Mar. 2010.
- [177] D. M. Nevskaya, A. Guerrero-Ruiz, and J. de D. López-González, "Adsorption of Polyoxyethylenic Surfactants on Quartz, Kaolin, and Dolomite: A Correlation between Surfactant Structure and Solid Surface Nature," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 181, no. 2, pp. 571–580, Aug. 1996.
- [178] P. Levitz and H. Van Damme, "Fluorescence decay study of the adsorption of nonionic surfactants at the solid-liquid interface. 2. Influence of polar chain length," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 7, pp. 1302–1310, Mar. 1986.
- [179] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition*, Haynes William M. 2014.
- [180] K. Sato, "Crystallization behaviour of fats and lipids — a review," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 7, pp. 2255–2265, Apr. 2001.
- [181] A. Sein, J. A. Verheij, and W. G. M. Agterof, "Rheological characterization, crystallization, and gelation behavior of monoglyceride gels," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 249, no. 2, pp. 412–422, May 2002.
- [182] C. Allais, G. Keller, P. Lesieur, M. Ollivon, and F. Artzner, "X-ray diffraction/Calorimetry coupling," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 74, no. 3, pp. 723–728, 2003.
- [183] S. Metin and R. Hartel, *Crystallization of fats and oils*, Fereidoon Shahidi. John Wiley and sons inc., 2005.
- [184] C. Fong, D. Wells, I. Krodziewska, J. Booth, and P. G. Hartley, "Synthesis and mesophases of glycerate surfactants," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 6, pp. 1384–1392, Feb. 2007.
- [185] V. Chupin, J.-W. P. Boots, J. A. Killian, R. A. Demel, and B. de Kruijff, "Lipid organization and dynamics of the monostearoylglycerol–water system. A 2H NMR study," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 109, no. 1, pp. 15–28, Jan. 2001.
- [186] I. Foubert, D. Van de Walle, A. J. Dijkstra, K. Dewettinck, and P. J. Quinn, *Physical properties: Structural and physical characteristics*, F. D. Gunstone, J. L. Harwood, & A. J. Dijkstra., vol. Third Edition. The Lipid Handbook: Taylor and Francis, 2007.

- [187] M. Ambrosi, P. L. Nostro, L. Fratoni, L. Dei, B. W. Ninham, S. Palma, R. H. Manzo, D. Allemandi, and P. Baglioni, "Water of hydration in coagels," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 7, pp. 1401–1407, Mar. 2004.
- [188] M. Shibukawa, K. Aoyagi, R. Sakamoto, and K. Oguma, "Liquid chromatography and differential scanning calorimetry studies on the states of water in hydrophilic polymer gel packings in relation to retention selectivity," *J. Chromatogr. A*, vol. 832, no. 1–2, pp. 17–27, Jan. 1999.
- [189] N. Murase, K. Gonda, and T. Watanabe, "Unfrozen compartmentalized water in gels and its anomalous crystallization during warming," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 21, pp. 5420–5426, Oct. 1986.
- [190] G. Cassin, C. de Costa, J. P. M. van Duynhoven, and W. G. M. Agterof, "Investigation of the Gel to Coagel Phase Transition in Monoglyceride–Water Systems," *Langmuir*, vol. 14, no. 20, pp. 5757–5763, Sep. 1998.
- [191] W. G. Morley and G. J. T. Tiddy, "Phase behaviour of monoglyceride/water systems," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 89, no. 15, pp. 2823–2831, Jan. 1993.
- [192] M. Ambrosi, P. Lo Nostro, L. Fratoni, L. Dei, B. W. Ninham, S. Palma, R. H. Manzo, D. Allemandi, and P. Baglioni, "Water of hydration in coagels Presented at the 17th Conference of the European Colloid & Interface Science Society, Firenze, Italy, September 21–26, 2003," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 7, p. 1401, 2004.
- [193] J. A. Dean, "Lange's handbook of chemistry," Jan. 1985.
- [194] U. Kohler, P. W. Yang, S. Weng, and H. H. Mantsch, "Structure and polymorphic phase behavior of ascorbyl palmitate in water," *Can. J. Spectrosc.*, vol. 33, no. 5, pp. 122–7, 1988.
- [195] K. Köhler, A. Meister, G. Förster, B. Dobner, S. Drescher, F. Ziethe, W. Richter, F. Steiniger, M. Drechsler, G. Hause, and A. Blume, "Conformational and thermal behavior of a pH-sensitive bolaform hydrogelator," *Soft Matter*, vol. 2, no. 1, pp. 77–86, Dec. 2006.
- [196] N. Kameta, M. Masuda, H. Minamikawa, N. V. Goutev, J. A. Rim, J. H. Jung, and T. Shimizu, "Selective Construction of Supramolecular Nanotube Hosts with Cationic Inner Surfaces," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 22, pp. 2732–2736, Nov. 2005.
- [197] G. Nyame Mendendy Boussambe, R. Valentin, and Z. Mouloungui, "Self-assembling in water and on surfaces of biobased nano-objects of pure glycerol monoundecylenate and pure diglycerol monoundecylenate," in *4th International Colloids Conference*, Madrid, Spain, 2014.
- [198] "Dégradation du béton - 2e partie: Attaques chimiques du béton," *Experts-Conseils CEP inc.* .
- [199] H. Gotō and E. Ōsawa, "An efficient algorithm for searching low-energy conformers of cyclic and acyclic molecules," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 2, pp. 187–198, Jan. 1993.
- [200] J. J. P. Stewart, "Stewart Computational Chemistry," Colorado Springs, CO, USA, 2012.
- [201] J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements," *J. Mol. Model.*, vol. 13, no. 12, pp. 1173–1213, Dec. 2007.
- [202] A. Klamt and G. Schüürmann, "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 5, pp. 799–805, Jan. 1993.
- [203] P. Mendes and D. Kell, "Non-linear optimization of biochemical pathways: applications to metabolic engineering and parameter estimation.," *Bioinformatics*, vol. 14, no. 10, pp. 869–883, Jan. 1998.
- [204] C. Gaillard and J.-P. Douliez, "Cryo-TEM and AFM for the characterization of vesicle-like nanoparticle dispersions and self-assembled supramolecular fatty-acid-based structures: a few examples," in *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology*, A. Méndez-Vilas., vol. 5, Formatex Research Center, 2012, pp. 912–922.



## **Annexe : Publications scientifiques**



## Structural Analysis of Partial and Total Esters of Glycerol Undecenoate and Diglycerol Undecenoate

Gildas Nyame Mendendy Boussambe<sup>1,2</sup> · Romain Valentin<sup>1,2</sup> · Zéphirin Mouloungui<sup>1,2</sup>

Received: 9 April 2015 / Revised: 4 September 2015 / Accepted: 11 September 2015  
© AOCs 2015

**Abstract** The direct esterification reaction between glycerol and undecylenic acid or between diglycerol and undecylenic acid generates all the possible types of glycerol or diglycerol esters. Purification by silica gel chromatography resulted in the isolation of each of these types of ester in a pure form. The molecular structures of the compounds isolated were characterized and identified by mass spectrometry, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and DEPT-135. We then studied the composition of esters of undecylenic acid formed with glycerol or diglycerol as a function of their reaction conditions, which constitute a highly complex system. We purified undecylenic acid esters from each polyol family to allow the structural identification of each ester of glycerol and each ester of diglycerol with undecylenic acid. We found that the polarity of these non-ionic amphiphilic esters directly affected their affinity for organic and inorganic solvents and that these esters behaved very differently from anionic amphiphilic molecules, such as undecylenic acid.

**Keywords** Glycerol undecenoate esters · Diglycerol undecenoate esters · Structural analysis · Direct esterification · NMR spectroscopy · Mass spectroscopy

### Introduction

Esters of glycerol and diglycerol are amphiphilic molecules widely used in industry. Glycerol monoesters (GMs) are used as emulsifiers in the food, pharmaceutical and cosmetic industries [1–3]. Glycerol diesters (GDs) play an important role in the lipid domain, because oils containing 80 % GDs are now available on the American and Japanese markets [4]. Diglycerol ester use is rapidly increasing: they are present in mixtures of polyglycerol esters, and they have been shown to reduce tension at the water–air interface [5, 6]. They are used as foaming agents [7, 8] and as coalescence agents [9].

Such esters may be produced by the esterification of fatty acids with either glycerol or diglycerol. Glycerol esters can also be produced by the glycerolysis or partial hydrolysis of plant oils. There are also other more selective pathways, such as the condensation of glycidol with an existing fatty acid [10], but they are not exploited in industry.

In this study, we used undecylenic acid as an acyl donor for the synthesis of partial esters of glycerol and diglycerol. Undecylenic acid is obtained from castor oil by pyrolysis of either the crude oil or the ricinoleic acid methyl esters [11]. This acid is potentially useful, because it has two functional groups: a carboxyl group that can be esterified, and a terminal reactive alkene group.

Partial esters of undecylenic acid, such as glycerol mono-undecenoate and glycerol diundecenoate, have been studied. Pace *et al.* [12] and Cauvel *et al.* [13] studied partial esters of glycerol and described the synthesis and structural characterization of the  $\alpha$ -monoglyceride, without taking into account the presence of the  $\beta$  regioisomer. Berger and Schneider [14] proposed a method for enriching the

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s11746-015-2725-1) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Romain Valentin  
romain.valentin@ensiacet.fr

<sup>1</sup> Université de Toulouse, INPT-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle), 4 Allée Emile Monsi, 31030 Toulouse, France

<sup>2</sup> INRA, UMR 1010 CAI, 31030 Toulouse, France

Published online: 01 October 2015

Springer AOCs

preparation in the  $\alpha$ -monoglyceride; however, this study did not consider other glycerides. Chidambaram *et al.* [15] produced a stoichiometric mixture of the  $\alpha$  and  $\beta$  regioisomers of glycerol monoundecenoate from acetal.

Kumar *et al.* [6], in their studies of diglycerol esters, described the synthesis of diglycerol monoundecenoate by esterification, followed by silica column chromatography purification. The structural analysis did not differentiate between the regioisomers. Brito *et al.* [16] synthesized diglycerol tetraundecenoate, with the aim of studying its lubrication properties. The structure of this molecule was confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and by mass spectrometry.

Work characterizing and determining the properties of these glycerol and diglycerol esters should always include steps for the separation or purification of the various constituents of the reaction mixtures. Molecular distillation methods have been developed [17–19], and they yield purer ester fractions. However, they generally require the use of high temperatures (240–300 °C) for the distillation of esters with high boiling points, such as the glycerol diesters synthesized from sunflower oil, which has a high oleic acid content (87.6 % oleic acid) [19]. In such situations, there is a high risk of modifying the composition of partial esters through acyl transfer.

Temperature appears to be an important parameter and, at relatively low temperatures (23 °C), close to room temperature, acyl group migration is extremely limited [20–22]. Rapid purification methods at room temperature should make it possible to obtain samples of glycerides without the purification method causing isomerization. One possible approach involves the use of recrystallization methods for purification. However, these methods are difficult to implement when the glycerides present have similar crystallization temperatures, as is the case for partial esters of glycerol and partial esters of diglycerol [23, 24]. Separation by silica gel chromatography is widely used in organic chemistry and is the method that best preserves the structure of glycerol esters [6, 25].

Here, we report a study of the composition of esters of undecylenic acid formed with glycerol or diglycerol, based on their reaction conditions, which constitute a highly complex system. We purified undecylenic acid esters from each polyol family to allow the structural identification of each ester of glycerol and each ester of diglycerol with undecylenic acid.

## Materials and Methods

### Materials

Glycerol (98 %) was obtained from Sigma-Aldrich, linear diglycerol (84 %  $\alpha,\alpha'$ -diglycerol, 14 %  $\alpha,\beta$ -diglycerol,

<1 %  $\beta,\beta'$ -diglycerol and <0.2 % cyclic isomers) was obtained from Solvay Chemicals, and undecylenic acid (99 %) was obtained from Acros Organic. Dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA;  $\geq 95$  %) was obtained from Sigma-Aldrich. HPLC-quality solvents (cyclohexane, ethyl acetate, chloroform and methanol) were obtained from Aldrich.

### Synthesis of Esters of Glycerol and of Diglycerol with Undecylenic Acid

The synthesis of these compounds was adapted from the procedure developed by Eychehen and Mouloungui [26]. The reactions were carried out in a 250-mL batch reactor loaded with 80 g of reaction medium and equipped with a Dean-Stark receiver and a refrigerant, with mechanical stirring at 500 rpm. The reactor was loaded with undecylenic acid and glycerol (molar ratio of 2:1) or with undecylenic acid and diglycerol (molar ratio of 3:1). DBSA was used as the catalyst (molar ratio of 0.125 with respect to undecylenic acid). The reaction was carried out for 3 h, at a temperature of 120 °C. The reaction medium was cooled and washed with saturated NaCl solution ( $4 \times 100$  mL), until a neutral pH was reached, to eliminate the DBSA and any residual glycerol or diglycerol. The molar composition of the glycerol esters reaction medium was 26.6 % glycerol monoundecenoate (GMU), 25.3 % glycerol diundecenoate (GDU), 4.2 % glycerol triundecenoate (GTU) and 43.9 % of residual undecylenic acid (UA). The molar composition of the diglycerol esters reaction medium was 15.2 % diglycerol monoundecenoate (DGMU), 27.6 % diglycerol diundecenoate (DGDU), 30.9 % diglycerol triundecenoate (DGTU), 5.2 % diglycerol tetraundecenoate (DGTu) and 21.1 % of residual UA. Gas chromatography analyses are detailed in the supporting information. Esters of  $\alpha,\beta$ -diglycerol,  $\beta,\beta'$ -diglycerol and cyclic glycerol were not identified by gas chromatography or by thin-layer chromatography.

### Thin-layer chromatography (TLC) analyses

The analyses were carried out on plates (5 × 5 cm) coated with silica gel 60 F<sub>254</sub>. The glycerol esters were separated by elution with a 60:40 (v/v) mixture of cyclohexane and ethyl acetate. The diglycerol esters were separated by elution with a 3:97 (v/v) mixture of methanol and chloroform. Esters of glycerol or diglycerol do not absorb in the visible spectrum and have very low levels of absorption for UV light (Fig. 1, supporting information). We were therefore unable to use UV lamps designed for TLC signal detection at 254 or 365 nm. GMU and DGMU absorb at wavelengths of 223 and 220 nm, respectively. We therefore used potassium permanganate detection methods on the TLC plates.



## Column Gel Chromatography

We used 19.6-cm-long, 8.5-cm-wide cylindrical Pyrex glass chromatography columns, which we filled with 500 g of silica (60  $\mu\text{m}$ , 60–100 mesh) in the eluent, which was cyclohexane for glycerol esters and chloroform for diglycerol esters. We placed 130 g of Fontainebleau sand on the top of each silica gel column.

## Purification of Glycerol Esters

From a 30-g sample, we isolated GTU ( $R_f = 0.86$ ) and then UA ( $R_f = 0.66$ ), with 1.5 L of cyclohexane. GDU ( $R_f = 0.52$ ) was purified with 3 L of a 15:85 (v/v) mixture of ethyl acetate and cyclohexane. Finally, GMU ( $R_f = 0.14$ ) was recovered by elution in 2 L of a 40:60 (v/v) mixture of ethyl acetate and cyclohexane.

## Purification of Diglycerol Esters

Thirty grams of reaction mixture was used. DGTU ( $R_f = 0.89$ ), DGTU ( $R_f = 0.52$ ) and UA ( $R_f = 0.47$ ) were purified by elution with 3 L of chloroform. DGDU ( $R_f = 0.10$ ) and DGMU ( $R_f = 0$ ) were recovered by elution with a 2:98 (v/v) mixture of methanol and chloroform.

## Mass Spectrometry

We used a Waters GCT Premier high-resolution mass spectrometer. The samples were dissolved in chloroform. DCI  $\text{CH}_4$  ionization techniques were used, with direct introduction and GC/MS coupling, to the determination of exact masses.

## NMR

NMR spectra were recorded on a Fourier 300 (300 MHz) spectrometer (Bruker, Karlsruhe, Germany). The acquisition temperature was set to 300 K. The samples were dissolved in deuterated chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ). Chemical shifts were determined with tetramethylsilane at 0 ppm (TMS) as the reference. Standard sequences were used for the  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and DEPT-135 NMR spectra.

## Results and Discussion

All the components separated by TLC were identified. The retardation factors of glycerol esters and diglycerol esters vary linearly with  $\text{Log}P$  (Table 1, and Supporting information Figs. 2 and 3). Molecules having more free OH groups are most strongly retarded by the silica stationary phase by binding to the silanols of the silica. The OH groups act as

both electron donors and hydrogen bond acceptors. Undecylenic acid has a relatively low  $\text{Log}P$  value, similar to that of GMU and DGMU. It has a high retardation factor. It is retarded by the silica gel slightly less strongly than GDU or DGTU, whereas it would be expected to be retained much more strongly because it contains both an OH group capable of donating and accepting electrons for hydrogen bonding and a carbonyl group capable of acting as an electron acceptor for hydrogen bonding. Undecylenic acid would be expected to form dimers in organic solvents [27–29]. Such associations between molecules would decrease the capacity of undecylenic acid to interact with the silica stationary phase, which would therefore “see” only the lipophilic part of the undecylenic acid, accounting for the high  $R_f$  value.

## Esters of Glycerol and Undecylenic Acid

The direct esterification reaction between glycerol and undecylenic acid catalyzed by DBSA can generate three different esters: glycerol mono-, di- and triundecenoate (Table 1). Glycerol has three OH groups, which accept acyl groups during esterification reactions with undecylenic acid. For each group of partial esters of glycerol, two regioisomers are possible: glycerol  $\alpha$ -monoundecenoate ( $\alpha$ -GMU) and glycerol  $\beta$ -monoundecenoate ( $\beta$ -GMU) for monoglycerides, glycerol  $\alpha,\beta$ -diundecenoate ( $\alpha,\beta$ -GDU) and glycerol  $\alpha,\alpha'$ -diundecenoate ( $\alpha,\alpha'$ -GDU) for the diglycerides. The expected overall ester was glycerol  $\alpha,\beta,\alpha'$ -triundecenoate ( $\alpha,\beta,\alpha'$ -GTU).

## Determination of the Chemical Structures of Esters of Glycerol and Undecylenic Acid, in Ascending Order of Polarity

**Glycerol Triundecenoate (GTU)** The mass spectrum for the compound corresponding to this retardation factor is presented in Fig. 1a. The peak at  $m/z$  590.45 corresponds to the parent ion of  $\alpha,\beta,\alpha'$ -GTU with the formula  $[\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_6]^+$ . The  $m/z$  407.32 peak corresponds to  $[\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{O}_4]^+$ , characteristic of the loss of an undecylenic acid fragment with the formula  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2]^+$ . The  $m/z$  241.18 peak  $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_3]^+$  corresponds to the loss of two undecylenic acid fragments with the formula  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2]^+$ . The  $m/z$  166.14 peak corresponds to a fragment with the formula  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}]^+$ .

$^1\text{H}$  NMR analysis of this sample (Fig. 1b, Table 2) revealed chemical shifts between 4.08 and 4.19 ppm and between 4.24 and 4.34 ppm, corresponding to the four hydrogens in the  $\alpha$  and  $\alpha'$  positions of glycerol. The heavily deshielded multiplet between 5.21 and 5.31 ppm corresponds to the  $\text{H}_\beta$  hydrogen. The chemical shifts between 0.95 and 1.46 ppm correspond to the hydrogens carried by carbons 4–8 of undecylenic acid. Between 1.53 and 1.70 ppm the chemical shifts correspond to the  $\text{H}_\gamma$

**Table 1** Molecular structures of the esters of glycerol and diglycerol with undecylenic acid

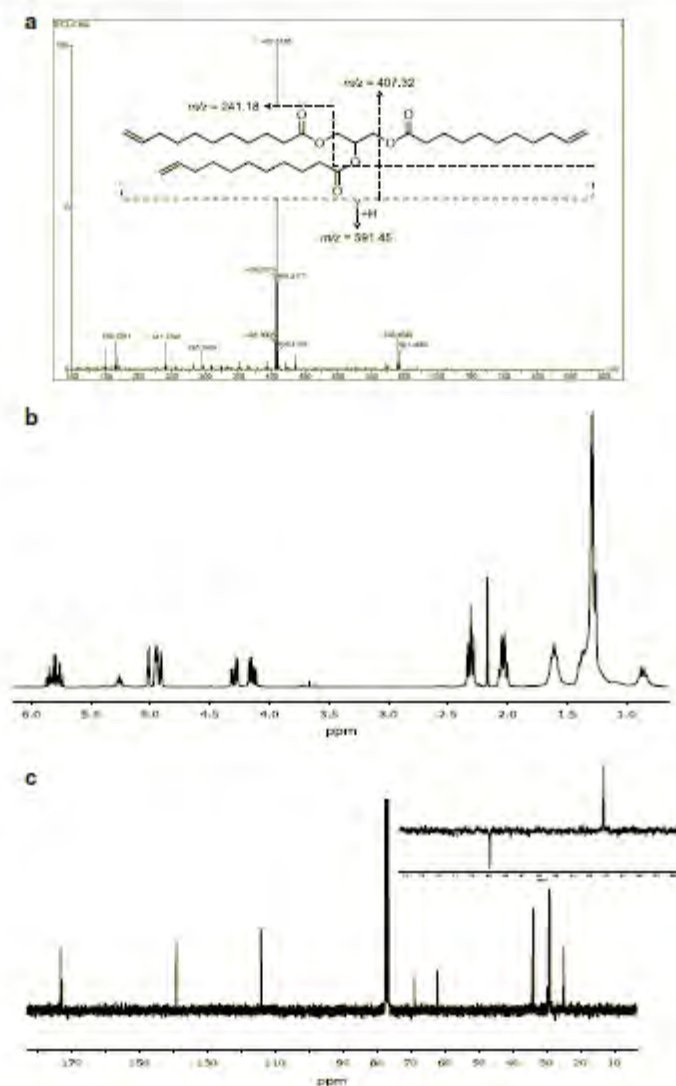
<b>R =</b>		<p><math>\alpha</math>-GMU</p> <p><math>\beta</math>-GMU</p>	<p>GMU</p> <p><math>R_f = 0.14</math></p> <p><math>M_w = 258.35 \text{ g.mol}^{-1}</math></p>
$\alpha, \alpha'$ -GDU		<p>GDU</p> <p><math>R_f = 0.52</math></p> <p><math>M_w = 424.61 \text{ g.mol}^{-1}</math></p>	$\alpha, \beta, \alpha'$ -GTU
$\alpha, \beta$ -GDU			<p>GTU</p> <p><math>R_f = 0.86</math></p> <p><math>M_w = 590.87 \text{ g.mol}^{-1}</math></p>
$\alpha$ -DGMU		<p>DGMU</p> <p><math>R_f = 0</math></p> <p><math>M_w = 332.43 \text{ g.mol}^{-1}</math></p>	$\alpha, \alpha'$ -DGDU
$\beta$ -DGMU			$\alpha, \beta$ -DGDU
			<p><math>\beta, \beta'</math>-DGDU</p>
$\alpha, \beta, \alpha'$ -DGTU		<p>DGTU</p> <p><math>R_f = 0.52</math></p> <p><math>M_w = 664.95 \text{ g.mol}^{-1}</math></p>	$\alpha, \beta, \beta', \alpha'$ -DGT eU
$\alpha, \beta, \beta'$ -DGTU			<p>DGT eU</p> <p><math>R_f = 0.89</math></p> <p><math>M_w = 833.21 \text{ g.mol}^{-1}</math></p>

GMU glycerol mono-undecenoate, GDU glycerol di-undecenoate, GTU glycerol tri-undecenoate, DGMU diglycerol mono-undecenoate, DGDU diglycerol di-undecenoate, DGTU diglycerol tri-undecenoate, DGT eU diglycerol tetra-undecenoate,  $R_f$  TLC retardation factor,  $M_w$  molecular weight

hydrogen, between 1.97 and 2.09 ppm to  $H_3$  and between 2.24 and 2.37 ppm to the  $H_2$  hydrogen. Those between 4.88 and 5.04 ppm and between 5.72 and 5.89 ppm correspond to the hydrogens carried by the ethylenic carbon residues at the end of the undecylenic acid chain,  $H_{11}$  and

$H_{10'}$ , respectively. These characteristics of undecylenic acid were common for all glycerol esters and will not be discussed in the further sections. These findings are characteristic of triglycerides [30, 31], such as  $\alpha, \beta, \alpha'$ -GTU in particular.

**Fig. 1** **a** Mass spectrum of GTU, **b**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of GTU, and **c**  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  DEPT-135 spectra of GTU



The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of GTU (Fig. 1c, Table 3) contains the chemical shift at 62.25 ppm that is characteristic of the  $\alpha$  and  $\alpha'$  carbons of glycerol. The shift at 69.04 ppm is characteristic of the  $\beta$  carbon. This was confirmed by the DEPT-135 analysis, in which the  $\alpha$  and  $\alpha'$  carbons give a

positive signal, whereas the  $\beta$  carbon gives a negative signal. The chemical shifts characteristic of the carbons of the undecylenic acid, e.g. at 114.13 and at 139.19 ppm which are characteristic of the ethylenic carbon residues  $\text{C}_{11}$  and  $\text{C}_{10}$ , are common for all glycerol esters. They are



**Table 2**  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of glycerol and diglycerol esters of undecylenic acid

Molecules	Chemical shifts (ppm)	Hydrogens
GTU	4.08–4.19	$\alpha$
	4.24–4.34	$\alpha'$
	5.21–5.31	$\beta$
GDU	4.00–4.35	$\alpha, \beta, \alpha'$
	5.04–5.12	$\beta 1$
	3.69–3.75	$\alpha' 1$
GMU	4.07–4.27	$\alpha$
	3.54–3.75	$\alpha'$
	3.87–3.98	$\beta$
DGTU	3.80–3.85	$\alpha 1, \alpha'$
	3.45–3.80	$\gamma, \gamma'$
	4.00–4.40	$\alpha, \alpha'$
DGTU	5.10–5.25	$\beta, \beta'$
	3.21–4.46	$\alpha, \gamma, \gamma', \beta', \alpha'$
	5.12–5.25	$\beta$
DGDU	3.43–3.86	$\beta, \beta'$
	3.95–4.25	$\alpha, \alpha'$
	5.14–5.28	$\beta 1$
DGMU	5.35–5.45	$\beta 2, \beta 2'$
	4.12–4.24	$\alpha$
	4.06–4.12	$\beta$
DGMU	3.97–4.06	$\beta'$
	3.73–3.89	$\alpha'$
	3.45–3.72	$\gamma, \gamma'$
Common shifts of undecylenic chain	2.24–2.37	2
	1.53–1.70	3
	0.95–1.46	4–8
	1.97–2.09	9
	5.72–5.89	10
	4.88–5.04	11

GMU glycerol monoundecenoate, GDU glycerol diundecenoate, GTU glycerol triundecenoate, DGMU diglycerol monoundecenoate, DGDU diglycerol diundecenoate, DGTU diglycerol triundecenoate, DGTU diglycerol tetraundecenoate

reported in the Table 3 and will not be discussed further. This analysis is consistent with a triglyceride [32], such as  $\alpha, \beta, \alpha'$ -GTU.

**Glycerol Diundecenoates (GDU)** The mass spectrum of this component (Table 4) contained a peak at  $m/z$  424.32, with the formula  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_5$ , corresponding to the exact molecular mass of  $\alpha, \alpha'$ -GDU or  $\alpha, \beta$ -GDU. The fragment at  $m/z$  407.32 resulted from the loss of a water molecule from GDU. The fragment at  $m/z$  241.18 corresponds to the loss of an undecylenic fragment with the formula  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2]^+$  and reveals the presence of an ionized fragment of glycerol monoundecenoate with the crude formula  $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_3]^+$ . The

**Table 3**  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of glycerol and diglycerol esters of undecylenic acid

Molecules	Chemical shifts (ppm)	Carbons
GTU	62.25	$\alpha, \alpha'$
	69.04	$\beta$
	65.02	$\alpha, \alpha'$
GDU	68.37	$\beta$
	61.70	$\alpha 1$
	62.16	$\alpha' 1$
GMU	72.26	$\beta 1$
	70.48	$\alpha'$
	65.52	$\beta$
DGTU	63.70	$\alpha$
	62.98	$\alpha, \alpha'$
	69.70	$\gamma, \gamma'$
DGTU	69.90	$\beta, \beta'$
	69.98	$\gamma$
	72.55	$\gamma'$
DGDU	69.93	$\beta$
	68.88	$\beta'$
	62.42	$\alpha$
DGMU	65.24	$\alpha'$
	68.77	$\alpha, \alpha'$
	69.06	$\beta, \beta'$
DGMU	72.25	$\gamma, \gamma'$
	72.25	$\alpha$
	70.66	$\beta$
Common shifts of undecylenic chain	68.77	$\beta'$
	64.71	$\gamma$
	64.82	$\gamma'$
	63.63	$\alpha'$
	72.80	$\beta 1$
	173.13–174.68	1
	24.84–34.27	2–9
	139.13–139.50	10
	114.13–114.50	11

GMU glycerol monoundecenoate, GDU glycerol diundecenoate, GTU glycerol triundecenoate, DGMU diglycerol monoundecenoate, DGDU diglycerol diundecenoate, DGTU diglycerol triundecenoate, DGTU diglycerol tetraundecenoate

crude formula of GDU is clearly identified, but nevertheless does not differentiate between the  $\alpha, \alpha'$ -GDU and  $\alpha, \beta$ -GDU isomers.

$^1\text{H}$  NMR is a technique that is very suitable for the identification and quantification of regioisomers of diacylglycerol [19]. On the spectrum shown at the top of Table 4, the multiplet between 4.0 and 4.35 ppm corresponds to the five  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_{\alpha'}$  and  $\text{H}_\beta$  hydrogens of the glycerol of  $\alpha, \alpha'$ -GDU (Table 2). The chemical shifts between 5.04 and 5.12 ppm correspond to the  $\text{H}_{\beta 1}$  hydrogen of the  $\alpha, \beta$ -GDU isomer.

**Table 4** Mass spectra and  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and DEPT-135 NMR spectra of the esters of glycerol undecenoate and diglycerol undecenoate

	Mass spectra	$^1\text{H}$ NMR spectra	$^{13}\text{C}$ NMR and $^{13}\text{C}$ DEPT-135 spectra
GDU			
GMU			
DGTeU			
DGTU			
DGBU			
DGMU			



The doublet between 3.69 and 3.75 ppm corresponds to the two  $H_{\alpha 1}$  hydrogens characteristic of the presence of the  $\alpha$ -GDU regioisomer. These findings are consistent with those of Hatzakis *et al.* [33]. It was thus possible to show that there was 82 %  $\alpha$ , $\alpha'$ -GDU and 18 %  $\alpha$ , $\beta$ -GDU in the GDU sample of  $R_f$  0.52.

On the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (Tables 3, 4), the chemical shifts corresponding to the undecylenic chains of GDU were found. On DEPT-135 analysis, the chemical shifts of  $C_{\alpha}$  and  $C_{\alpha'}$  at 65.02 ppm,  $C_{\alpha 1}$  at 61.70 and  $C_{\alpha 1'}$  at 62.16 ppm gave positive signals. This confirms the presence of the two regioisomers,  $\alpha$ , $\alpha'$ -GDU and  $\alpha$ , $\beta$ -GDU, consistent with the attributions of chemical shifts published for other diacylglycerols [33].

**Glycerol Monoundecenoates (GMU)** The mass spectrometry analysis for this sample (Table 4) showed that the peak at  $m/z$  259.19 corresponded to the molecular mass of the ionized molecule  $[\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_4]^+$ , and the crude formula  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_4$  of  $\alpha$ -GMU and  $\beta$ -GMU. The peak at  $m/z$  241.18 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_3]^+$ ) corresponds to the loss of a molecule of water from GMU. The peak at  $m/z$  185.15 corresponds to a molecule with the crude formula of  $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2]^+$ . The loss of a molecule of water from this molecule gives rise to the peak at 167.14, with a crude formula of  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}]^+$ . The peak at  $m/z$  149.13 corresponds to the loss of a molecule of water from  $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}]^+$ , yielding  $[\text{C}_{11}\text{H}_{17}]^+$ .

$^1\text{H}$  NMR analysis (Tables 2, 4) showed that the chemical shifts between 3.87 and 3.98 ppm corresponded to the hydrogens in positions  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\alpha 1}$  and  $H_1$  of glycerol.  $H_{\alpha}$  hydrogens display a chemical shift between 4.07 and 4.27 ppm. These hydrogens are more deshielded than the  $H_{\beta}$  hydrogens (3.87–3.98 ppm). The two  $H_{\alpha}$  hydrogens of  $\alpha$ -GMU yield a multiplet between 3.54 and 3.75 ppm. Following esterification of the hydroxyl site in the  $\alpha$  position of glycerol, the two  $H_{\alpha}$  hydrogens become more deshielded than the  $H_{\beta}$  hydrogens and they have a higher chemical shift (4.07 and 4.27 ppm). This difference in chemical shift between  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  is due to the ester group, which is electron withdrawing. These results thus confirm the presence of the  $\alpha$ -GMU regioisomer.

We can also see the doublet between 3.80 and 3.85 ppm corresponding to the four  $H_{\alpha 1}$  and  $H_{\alpha 1'}$  hydrogens of  $\beta$ -GMU. This finding is consistent with those of Compton *et al.* [20, 34] for other monoglycerides, making it possible to quantify the relative proportions of the two regioisomers,  $\alpha$ -GMU and  $\beta$ -GMU. We found that  $\beta$ -GMU accounted for 7.64 %, and that  $\alpha$ -GMU accounted for 92.34 % of the sample with  $R_f$  0.14.

On the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (Table 4), the chemical shifts at 70.62, 65.52 and 63.70 ppm correspond to  $C_{\alpha}$ ,  $C_{\beta}$  and  $C_{\alpha'}$ , respectively (Table 3). Analysis by DEPT-135 confirms the identification of  $C_{\alpha}$  at 63.48 ppm,  $C_{\alpha'}$  at 65.52 and  $C_{\beta}$

at 70.48 ppm. The chemical shifts characteristic of undecylenic chain were found. This spectrum confirms the structure of  $\alpha$ -GMU. It was not possible to detect the shifts characteristic of  $\beta$ -GMU because of the limited sensitivity of the apparatus used.

**Esters of Diglycerol and Undecylenic Acid** The esterification reaction between undecylenic acid and linear diglycerol can generate four types of diglycerol: mono-, di-, tri- and tetraesters of diglycerol (Table 1). Several isomers of these types of linear diglycerol ester are likely to be present: (1)  $\alpha$ -DGMU and  $\beta$ -DGMU for diglycerol monoesters; (2) four isomers of diglycerol diundecenoate:  $\alpha$ , $\alpha'$ -DGDU,  $\alpha$ , $\beta$ -DGDU,  $\beta$ , $\beta'$ -DGDU and  $\alpha$ , $\beta'$ -DGDU; (3) two types of diglycerol triundecenoates:  $\alpha$ , $\beta$ , $\alpha'$ -DGTU and  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta'$ -DGTU and (4)  $\alpha$ , $\beta$ , $\alpha'$ , $\beta'$ -DGTU. It is important to detect the presence of each regioisomer and to determine their relative proportions in the reaction mixture reliably, particularly as not all the molecular structures of these molecules have been published. We used silica gel chromatography for purification, with TLC as an elution control. Spectroscopic methods were used to determine the structures associated with the retardation factors and the proportions of the various regioisomers identified.

Qualitative analysis of the reaction mixture by TLC revealed the presence of various molecules with different  $R_f$  values, from the least to the most polar:  $R_f$  = 0.89, 0.61, 0.47, 0.10, 0. The component with an  $R_f$  of 0.47 is undecylenic acid. It was identified by comparison with a standard.

#### Determination of Chemical Structures on the Basis of Increasing Polarity of Esters of Diglycerol and Undecylenic Acid

**Diglycerol Tetraundecenoate (DGTU)** The mass spectrum for the molecule with an  $R_f$  of 0.89 is presented in Table 4. The fragment with  $m/z$  831.63 has a molecular mass corresponding to that of ionized diglycerol tetraundecenoate. The fragment at  $m/z$  649.49 corresponds to the loss of an undecylenic fragment. The  $m/z$  407.32 fragment corresponds to the loss of half the diglycerol tetraundecenoate molecule. The fragment at  $m/z$  241.18 corresponds to an ionized fragment of glycerol monoundecenoate. The presence of these various fragments identifies the molecule obtained as diglycerol tetraundecenoate.

On the  $^1\text{H}$  NMR spectrum (Tables 2, 4), the structure of DGTU is identified by the presence of hydrogens  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$ , specific to the carbons carrying the ether group of diglycerol, for which a multiplet is observed between 3.45 and 3.80 ppm. The  $H_{\alpha}$  and  $H_{\beta}$  hydrogens are identified by the presence of a multiplet between 4.00 and 4.40 ppm. The chemical shifts between 5.10 and 5.25 ppm correspond to the  $H_{\beta}$  and  $H_{\beta'}$  hydrogens.



On the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (Tables 3, 4), the DEPT-135 experiment distinguishes between CH and  $\text{CH}_2$ . The chemical shift at 62.98 ppm is characteristic of  $\text{C}_\alpha$  and  $\text{C}_{\alpha'}$ . The shift at 69.70 ppm is characteristic of  $\text{C}_\gamma$  and  $\text{C}_{\gamma'}$ , and that at 69.90 ppm is characteristic of  $\text{C}_\beta$  and  $\text{C}_{\beta'}$ . This profile corresponds exactly to the three types of carbon present in diglycerol tetraundecenoate. We thus find all the characteristic carbons of the undecylenic chain. No discussion of the attribution of the diglycerol carbons in diglycerol tetraundecenoate has ever been published. Only the carbonyl group carbons of the ester, at 173.16 ppm, and those of the terminal double bond have been identified [16].

**Diglycerol Triundecenoate (DGTU)** Diglycerol triundecenoate has a molecular mass of 664.952 g/mol. The loss of a water molecule thus yields a fragment at  $m/z$  648.494 (Table 4). The fragment at  $m/z$  481.350 results from the loss of an undecylenic chain. This fragment was also observed on the mass spectrum of DGDU. The peak at  $m/z$  407.34 corresponds to the loss of a glycerol monoester fragment. The fragments at  $m/z$  315.217 and 241.180 correspond to the loss of two undecylenic chains from diglycerol triundecenoate and the loss of a glycerol monoester fragment and an undecylenic chain, respectively. The presence of these fragments indicates that the molecule isolated is diglycerol triundecenoate.

On the  $^1\text{H}$  NMR spectrum (Table 4), the multiplet between 3.21 and 4.46 ppm corresponds to the nine hydrogens of diglycerol: the  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_{\gamma'}$ ,  $\text{H}_{\gamma}$ ,  $\text{H}_\beta$  and  $\text{H}_{\beta'}$  hydrogens (Table 2). The  $\text{H}_\beta$  hydrogen characteristic of DGTU is deshielded and visible between 5.12 and 5.25 ppm. It yields a multiplet. We observed none of the hydrogens characteristic of the  $\alpha,\beta,\beta'$ -diglycerol triundecenoate isomer.

On the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum for this sample (Table 4) the carbons carrying the ether group,  $\text{C}_\gamma$  and  $\text{C}_{\gamma'}$ , are visible at 69.98 and 72.55 ppm. The strong deshielding of the  $\text{C}_{\gamma'}$  carbon results from its close proximity to the CH carbon carrying the OH group. The  $\text{C}_\gamma$  close to the CH of the esterified  $\text{C}_\beta$  is more shielded. The chemical shifts (Table 4) of the  $\text{C}_\beta$  and  $\text{C}_{\beta'}$  carbons can be seen at 69.93 and 68.88 ppm, respectively. The esterified  $\text{C}_\alpha$  and  $\text{C}_{\alpha'}$  carbons display shifts at 62.42 and 65.24 ppm. We can also see the carbons of undecylenic chain. This spectrum is characteristic of  $\alpha,\beta,\alpha'$ -DGTU. No chemical shift indicative of the presence of the  $\alpha,\beta,\beta'$ -DGTU was detected.

**Diglycerol Diundecylenate (DGDU)** The characterization of this sample by mass spectrometry (Table 4) revealed the presence of a fragment at  $m/z$  481.1 corresponding to the loss of a molecule of water from DGDU. The fragment at  $m/z$  315.22 corresponds to the loss of an undecylenic fragment from the symmetric diester. The fragment at  $m/z$  241.18 corresponds to the loss of a part of DGDU consist-

ing of the glycerol and the undecylenic chain. On the basis of these fragments, this molecule was identified as DGDU.

The  $^1\text{H}$  NMR analysis (Tables 2, 4) shows the two multiplets between 3.43 and 3.86 ppm and between 3.95 and 4.25 ppm corresponding to the two types of hydrogens on the diglycerol head. The least deshielded hydrogens, between 3.43 and 3.86 ppm, correspond to the  $\text{H}_\beta$  and  $\text{H}_{\beta'}$  hydrogens, and the most deshielded hydrogens, between 3.95 and 4.25 ppm, correspond to the four  $\text{H}_\alpha$  and  $\text{H}_{\gamma'}$  hydrogens.

The peaks between 5.14 and 5.28 ppm and between 5.35 and 5.45 ppm are two multiplets that correspond to hydrogen  $\text{H}_{\beta 1}$  of  $\alpha,\beta$ -DGDU, and hydrogens  $\text{H}_{\beta 2}$  and  $\text{H}_{\beta 2'}$  of  $\beta,\beta'$ -DGDU, respectively.

The regioisomer composition of the isolated mixture of diglycerol diesters can be calculated on the basis of the integration of the characteristic peaks for each diglycerol ester: 73.8 %  $\alpha,\alpha'$ -DGDU, 22.8 %  $\alpha,\beta$ -DGDU and 3.4 %  $\beta,\beta'$ -DGDU. The  $\alpha,\beta'$ -DGDU form was not detected.

On the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum shown in Table 4, there are six peaks corresponding to the six carbons of diglycerol (Table 3). These peaks are grouped in twos, at 68.77 ppm for the  $\text{C}_\alpha$  and  $\text{C}_{\alpha'}$  carbons, and 69.06 ppm ( $\text{C}_{16}$  and  $\text{C}_{13}$ ), corresponding to the two CH carbons carrying the secondary hydroxyl groups of diglycerol. The peak at 72.25 ppm corresponds to the  $\text{C}_\gamma$  and  $\text{C}_{\gamma'}$  carbons; this peak shows that the esterification of diglycerol with undecylenic acid occurs via the primary hydroxyl groups in positions  $\alpha$  and  $\alpha'$ . This analysis confirms that the molecule isolated is the symmetric molecule  $\alpha,\alpha'$ -DGDU. The DEPT-135 analysis confirmed the presence of the  $\alpha,\beta$ -DGDU and  $\beta,\beta'$ -DGDU regioisomers, because the  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_{\alpha'}$ ,  $\text{C}_\gamma$  and  $\text{C}_{\gamma'}$  yielded a positive signal, corresponding to  $\text{CH}_2$  groups. The  $\text{C}_\beta$  and  $\text{C}_{\beta'}$  carbons gave a negative signal, corresponding to CH. We did not detect the carbons corresponding to the  $\alpha,\beta'$ -DGDU form.

**Diglycerol Monoundecylenate (DGMU)** Table 4 shows the mass spectrum for this sample. The fragment at  $m/z$  315.21 corresponds to the loss of a water molecule from DGMU, during its ionization. The peak at  $m/z$  241.18 corresponds to the loss of a glycerol fragment from  $\alpha$ -DGMU and  $\beta$ -DGMU. The peak at  $m/z$  149.08 results from the loss of the diglycerol fragment, and the peak at  $m/z$  131.07 corresponds to the loss of a water molecule from this fragment, during its ionization.

On the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Table 4, the multiplet between 3.45 and 4.25 ppm corresponds to the hydrogens characteristic of the linear diglycerol head of  $\alpha$ -DGMU (Table 2). The peak between 4.12 and 4.24 ppm corresponds to the  $\text{H}_\alpha$  hydrogens. The peaks between 4.06 and 4.12 ppm, and between 3.97 and 4.06 ppm correspond to the  $\text{H}_\beta$  and  $\text{H}_{\beta'}$  hydrogens. The chemical shift between 3.73



and 3.89 ppm is attributed to the  $H_{\alpha}$  hydrogens, and the multiplet between 3.45 and 3.72 ppm corresponds to the four  $H_{\gamma}$  and  $H_{\delta}$  hydrogens. The complexity of the multiplet between 3.4 and 4.3 ppm suggests that the  $\beta$ -DGMU regioisomer may be present, although its characteristic shifts are not visible. Additional analyses are required to confirm or exclude this hypothesis.

On the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (Table 4), the presence of the  $\alpha$ -DGMU form was confirmed by the chemical shift at 72.25 ppm, corresponding to the  $C_{\alpha}$  carbon bearing the esterified hydroxyl group of the diglycerol (Table 3). The chemical shift at 70.66 ppm corresponds to the  $C_{\beta}$  carbon, and that at 68.77 ppm corresponds to  $C_{\gamma}$ . The  $C_{\alpha}$  and  $C_{\beta}$  carbons give rise to shifts at 64.71 and 64.82 ppm. Finally, the  $C_{\delta}$  carbon bearing the primary hydroxyl group yields a shift at 63.63 ppm. The  $C_{\alpha}$ ,  $C_{\beta}$ ,  $C_{\gamma}$ ,  $C_{\delta}$  and  $C_{\epsilon}$  carbons gave positive signals on DEPT-135 analysis; they correspond to the  $\text{CH}_2$  groups of  $\alpha$ -MUG. The chemical shift at 72.82 ppm corresponds to  $\text{CH}_2\text{-OH}$ , confirming the presence of  $\beta$ -DGMU, as suggested by the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

## Conclusion

The direct, non-selective esterification reaction between glycerol and undecylenic acid or between diglycerol and undecylenic acid generates all the possible positional isomers of glycerol or diglycerol esters. Isolation of the isomers in high purity was achieved by silica gel chromatography. The molecular structures of the isolated compounds were characterized and identified by mass spectrometry,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and DEPT-135. The polarity of these non-ionic amphiphilic esters directly affected their affinity for organic and inorganic solvents and were found to behave very differently from carboxylic acid amphiphilic molecules, such as undecylenic acid.

**Acknowledgments** The authors would like to thank the French government and the Midi-Pyrenees Region for their financial support through the Food Unique Interministeriel (FUI) and OSUO.

**Compliance with Ethical Standards**

**Conflict of interest** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Van Huften JL (1976) Fat-based food emulsifiers. *J Am Oil Chem Soc* 53:831A–835A
2. Henry C (1995) Monoacylglycerides: the universal emulsifiers. *Cereal Foods World* 40:734–738
3. Young FVK, Post C, Blomoth E, Krog N, Davidson NGH, Gunstone FD (1994) In: Gunstone FD, Harwood JL, Padley FB (eds) *Lipid handbook*. Chapman & Hall, London

4. Wang Y, Zhao M, Song K, Wang L, Han X, Tang S, Wang Y (2010) Separation of diacylglycerols from enzymatically hydrolyzed soybean oil by molecular distillation. *Sep Purif Technol* 10:114–120
5. Holstborg J, Pedersen BV, Krog N, Olesen SK (1999) Physical properties of diglycerol esters in relation to rheology and stability of protein-stabilized emulsions. *Colloids Surf B* 12:383–390
6. Kumar TN, Sastry YSR, Lakshminarayana G (1989) Preparation and surfactant properties of diglycerol esters of fatty acids. *J Am Oil Chem Soc* 66:153–157
7. Shrestha LK, Shrestha RG, Solans C, Aramaki K (2007) Effect of water on foaming properties of diglycerol fatty acid ester-oil systems. *Langmuir* 23:6918–6926
8. Kunieda H, Shrestha LK, Acharya DP, Kato H, Takase Y, Gutierrez JM (2007) Super-stable nonaqueous foams in diglycerol fatty acid esters-non polar oil systems. *J Disper Sci Technol* 28:133–142
9. Matsumiya K, Nakanishi K, Matsumura Y (2014) Destabilization of protein-based emulsions by diglycerol fatty acid esters—The importance of chain length similarity between dispersed oil molecules and fatty acid residues of the emulsifier. *Food Hydrocoll* 25:773–780
10. Moulaougui Z, Rakotonirainy V, Valentin R, Zebib B (2009) Synthesis of glycerol 1-monooleate by condensation of oleic acid with glycidol catalyzed by anion-exchange resin in aqueous organic polymorphic system. *Ind Eng Chem Res* 48:6949–6956
11. Van der Sien M, Sievers CV (2009) Undecylenic acid: a valuable and physiologically active renewable building block from castor oil. *Chem Sus Chem* 2:692–713
12. Pace S, Gonzalez P, Devoselle J-M, Milhiet P-E, Brunel D, Cunin F (2010) Grafting of monoglyceride molecules for the design of hydrophilic and stable porous silicon surfaces. *New J Chem* 34:29–33
13. Cauvel A, Renard G, Brunel D (1997) Monoglyceride synthesis by heterogeneous catalysis using MCM-41 type silica functionalized with amino groups. *J Org Chem* 62:749–751
14. Berger M, Schneider M (1992) Enzymatic esterification of glycerol II. Lipase-catalyzed synthesis of regioisomerically pure 1(3)-rac-monoacylglycerols. *J Am Oil Chem Soc* 69:961–965
15. Chidambaram N, Bhat S, Chandrasekaran S (1992) A highly selective methodology for the direct conversion of acetals to esters. *J Org Chem* 57:5013–5015
16. Brito DHA, Cavalcante IM, Rocha NRC, Maier ME, Lima APD, Schanz MTGF, Ricardo NMPS (2014) Synthesis and characterization of diglycerol tetraundecylenate as potential biolubricant. In: Abstract of the IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica E Calorimetria, Serra Negra, SP, Brasil, 2–12 November 2014
17. Fregolente LV, Fregolente PBI, Chicuta AM, Butistella CB, Maciel Filho R, Wolf-Maciel MR (2007) Effect of operating conditions on the concentration of monoglycerides using molecular distillation. *Chem Eng Res Des* 85:1524–1528
18. Szlag H, Zwierzykowski W (1983) The application of molecular distillation to obtain high concentration of monoglycerides. *Eur J Lipid Sci Technol* 85:443–446
19. Compton DL, Luzzo JA, Eller FJ, Taylor SL (2008) Purification of 1,2-diacylglycerols from vegetable oils: comparison of molecular distillation and liquid CO<sub>2</sub> extraction. *Ind Crop Prod* 28:113–121
20. Compton D, Vermillion K, Luzzo J (2007) Acyl migration kinetics of 2-monoacylglycerols from soybean oil via  $^1\text{H}$  NMR. *J Am Oil Chem Soc* 84:343–348
21. Boswinkel G, Derksen J, Van't Riet K, Cuppen F (1996) Kinetics of acyl migration in monoglycerides and dependence on acyl chainlength. *J Am Oil Chem Soc* 73:707–711

22. Fureby AM, Vito C, Adlercreutz P, Mattiasson B (1996) Acyl group migrations in 2-monoolein. *Biocatal Biotransform* 14:89–111
23. Goldsmith HA (1943) Polyhydric alcohol esters of fatty acids. Their preparation, properties, and uses. *Chem Rev* 33:257–349
24. Shrestha LK, Shrestha RG, Iwanaga T, Aramaki K (2007) Aqueous phase behavior of diglycerol fatty acid esters. *J Disper Sci Technol* 28:883–891
25. Quinlin P, Weiser H (1958) Separation and determination of mono-, di-, and triglycerides in monoglyceride concentrates. *J Am Oil Chem Soc* 35:325–327
26. Eychemme V, Mouloungui Z (1999) High concentration of 1-(3-) monoglycerides by direct partial esterification of fatty acids with glycerol. *Lipid* 101:424–427
27. Bellamy LJ, Lake RF, Pace RJ (1963) Hydrogen bonding in carboxylic acids—II. Monocarboxylic acids. *Spectrochim Acta* 19:443–449
28. Excoffon P, Marechal Y (1972) Infrared spectra of H-bonded systems: saturated carboxylic acid dimers. *Spectrochim Acta Part A* 28:269–283
29. Lacaze-Dufaure C, Mouloungui Z (2000) Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol. *Appl Catal A Gen* 204:223–227
30. Sacchi R, Addeo F, Panfili L (1997) <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of virgin olive oil. An overview. *Magn Reson Chem* 35:S133–S145
31. Knothe G, Kenar JA (2004) Determination of the fatty acid profile by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. *Eur J Lipid Sci Technol* 106:88–96
32. Vlahov G, Angelo CS (1996) The structure of triglycerides of monovarietal olive oils: a <sup>13</sup>C-NMR comparative study. *Lipid* 98:203–205
33. Hatzakis E, Agiomyriganaki A, Kostidis S, Dais P (2011) High-resolution NMR spectroscopy: an alternative fast tool for qualitative and quantitative analysis of diacylglycerol (DAG) oil. *J Am Oil Chem Soc* 88:1695–1708
34. Compton D, Laszlo J, Appell M, Vermillion K, Evans K (2014) Synthesis, purification, and acyl migration kinetics of 2-monocinnoleoylglycerol. *J Am Oil Chem Soc* 91:271–279



**Highly intensified selective synthesis of partial polyol esters of undecylenic acid in direct esterification reaction melted gel conditions by site to site hydroxyl and carboxylic acid approach**

Journal:	<i>European Journal of Lipid Science and Technology</i>
Manuscript ID:	Draft
Wiley - Manuscript type:	Research Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	NYAME MENDENDY BOUSSAMBE, Gildas Fabre, Jean-François; Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle INP-ENSIACET, Valentin, Romain; ENSIACET, INPT, INRA, 4 allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse cedex 4, France, CEPIA Moulounqui, Zéphirin; INRA, CEPIA
Keywords:	site to site reactivity approach, glycerol monoester and diglycerol monoester, intensification of chemical acts, organized molecular system, selectivity in partial esters
Additional Keywords (select from list):	

SCHOLARONE<sup>®</sup>  
Manuscripts

Wiley-VCH



# Highly intensified selective synthesis of partial polyol esters of undecylenic acid in direct esterification reaction melted gel conditions by site to site hydroxyl and carboxylic acid approach

G. Nyame Mendendy Boussambe<sup>a,b</sup>, J-F. Fabre<sup>a</sup>, R. Valentin<sup>a,b</sup>, Z. Mouloungui<sup>a,b</sup>

a) Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle INP-ENSIACET, 4 allée Emile Monso, B.P. 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France

b) INRA, UMR 1010 CAI, F 31030 Toulouse, France

## Abstract

This paper presents an overview of our work on partial glycerol esters. It introduces studies on partial esters of polyols with a focus on the system polyol / fatty acid / dodecylbenzenesulfonic acid. The polyols are represented by glycerol and diglycerol and the fatty acid by undecylenic acid. The direct esterification reaction was studied under the same operating conditions. Gel systems have been identified for different temperature (63°C and 80°C) through the site-to-site study. The coupling of optical microscopy techniques, differential calorimetric analyzes and gas chromatography helped to understand the reactivity that is favored by these organized systems. The goal here principally is to understand the relationship between the "gel" organization of these systems and chemical reactivity and to a later extend its relationship to other polyols and fatty acids.

## Introduction

Oleochemistry offers several ways of biotransformation of natural oils and fats and oleochemical bases (fatty acid methyl esters) in glycerol monoesters and diglycerol monoesters [1]. These fatty acid ester polyols are nonionic surfactants used in food, cosmetics and paints [2,3]. The esterification reaction of glycerol or diglycerol is an interesting way to produce these ester polyols with a well-defined composition [4]. Modern chemistry requires that production mono polyols with high selectivity be chemical friendly environments [5]. The environmental impact of chemical processes regards together the replacement of conventional organic solvent, eco-compatible reaction media and reducing the amount of toxicity of chemical waste [6]. "In water", in the presence of water, "on water", organic substrates and reagents self-organize to undergo chemical reactions via the micellar catalysis, emulsion, suspension... without co-solvent addition [7]. In 1999, in a previous study on the

1 basis of reversible reaction of oleic acid esterification with glycerol, we developed an  
2 improved method for the production of high concentrated 1-(3-) monoglyceride by direct  
3 partial esterification [8]. By comparing reactions in a batch and continuous reactors, the oleic  
4 acid (OA, oleic content 72%) / glycerol (GLY) / dodecylsulfonic acid (DBSA) system, the  
5 continuous process produced a mixture of partial esters containing 60% glycerol 1-3-)  
6 monooleate, 14% glycerol 1,3-dioleate and 23% glycerol 1,2-dioleate with a productivity of  
7 100 g/h in pre-pilot scale. Since glycerol and oleic acid are not miscible, we employed DBSA  
8 in order to improve contact between them, DBSA acts as emulsifying agent and acidic  
9 sulfonic catalysts. In the same year, Bossaert et al. [9] showed that the mesoporous sulfonic  
10 acids such as coated silica gel-SO<sub>3</sub>H increase the rate of esterification reaction of glycerol  
11 with lauric acid in the stoichiometric quantity of reactants. The conversion of lauric acid was  
12 higher (90%). The yield in glycerol monolaurate was 52-53% after 10 - 24 h at 112 ° C. In the  
13 case of esterification of oleic acid with acid glycerol, a conversion of 68% was obtained after  
14 23 h and the monoglyceride yield was 31%. Oleic acid showed less affinity for glycerol than  
15 oleic acid. For these authors, the activity of coated silica gel-SO<sub>3</sub>H is promoted because the  
16 reaction takes place at the interface. Based on this work, many papers have been published to  
17 support the use of organic-inorganic hybrid materials such as functionalized MCM-41 to  
18 catalyze the esterification reaction of glycerol with lauric acid and oleic acid [10]. In 2002, the  
19 team of Kobayashi et al. [11] published a work on the concept of dehydrative esterification of  
20 carboxylic acid with equimolar amounts of monoalcohols in water using DBSA (10 mol. %) as catalyst. The results of dehydrative esterification in water with various catalysts showed  
21 that the long alkyl chain DBSA was crucial for the efficient catalysis. From these authors, in  
22 these reactions, DBSA and substrates form emulsion droplets whose interior is hydrophobic  
23 and exclude water molecules generated during the reactions. So the equilibrium of the  
24 reaction is afforded into the product (alkyl monoesters) in good yield (60% at 40°C for 24 h).  
25 We find that the alcohols used are monoalcohols in such esterification reactions of  
26 dehydration in water. The dehydrative polyesterification reactions are evoked only in cases  
27 where lipases are involved for the polyesterification of dicarboxylic acids with diols  
28 [12,13,14]. The importance of studying selective reactions of esterification of glycerol and  
29 fatty acids into 1-monoester of glycerol or fatty acids into 1-monoester of diglycerol, is their  
30 amphiphilic structure. The former comprises an aliphatic lipophilic chain and two hydroxyl  
31 functions in the hydrophilic part for the two isomers  $\alpha$ -monoglyceride and  $\beta$ -monoglyceride.  
32 The second amphiphilic structure group comprises an aliphatic lipophilic chain and three  
33 hydroxyl functions in hydrophilic part for the two isomers of monoesters of diglycerol. The  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



amphiphilic character of these molecules causes a surfactant action which stabilizes emulsions. Their ability to form stable emulsions (techno-functionality) can be illustrated by their polymorphic structure induced by interaction with water. Indeed commercial monoglycerides rich in linoleic acid [15] promote vesicle formation by dispersion of a lamellar liquid crystalline phase. Similar phenomena were observed with diglycerol monodecanoate and glycerol monodecanoate [16]. Another interesting feature is the spontaneous formation of vesicles on hydration of molten mixture of stearic acid (SA) and glyceryl monostearate (GMS) without using any solvent [17]. The infrastructure of glycerol monoesters or diglycerol monoesters with water molecules at a given temperature (40 - 60°C) showed that in their lamellar form, they store water molecules. It is under these multiple forms of molecular organization that we will exploit the amphiphilic properties of these surfactants in esterification reactions of undecylenic acid (UA) with glycerol or diglycerol. To our knowledge, design and implementation of the synthesis of monoesters of glycerol and diglycerol monoesters have never been thought in a same reaction condition of synthesis. Using these organized molecular systems (OMS), a generic problem of water retention and water displacement by these OMS generated in these intensifying reactions is raised.

Our investigation leads us to treat the following generic questions: 1- Do the structures of partial esters of glycerol or diglycerol and DBSA permit the cooperativity with water and the intensification of the chemical acts? 2- Can *in situ* formation of OMS be a means of co-generated water retention in these esterification reactions? 3- Can OMS thus contribute to the shift in the balance of esterification reactions of glycerol or diglycerol with undecylenic acid? Undecylenic acid is a fatty acid derived from castor steam cracking. Its structure is specific. It consists of an average alkyl chain to odd number of carbon with an ethylenic end function [18]. In our recent paper in 2013 [19], the regioselective synthesis of saturated (C16:0, C18:0) and monounsaturated (C20:1, C22:1) monoglycerides from natural sources in cascade continuous reactor in the presence of DBSA in an OMS was demonstrated. These organized forms were composed of native surfactant molecules (phospholipids and membrane protein) or were generated *in situ* (monoglyceride, diglycerides) as their concentration increased [19]. This work attempts to review our investigations on the roles of water and OMS on the esterification reaction of undecylenic acid with glycerol or diglycerol in the same reaction system. We introduce a new concept of site-to-site reactivity between the site of the fatty carboxylic acid and hydroxyl sites of glycerol or diglycerol. The three hydroxyl sites of the glycerol are not equireactive. The same is true of the four hydroxyl sites of the diglycerol.



## Materials and Methods

**Materials** Glycerol (98%) was obtained from Sigma-Aldrich, linear diglycerol (84%  $\alpha,\omega$ -diglycerol, 14%  $\alpha,\beta$ -diglycerol, <1%  $\beta,\beta'$ -diglycerol and <0.2% cyclic isomers) was obtained from Solvay Chemicals, and undecylenic acid (99%) was obtained from Acros Organic. A 3 Å molecular sieve was obtained from VWR Protabo, and dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA;  $\geq 95\%$ ) was obtained from Sigma-Aldrich. HPLC-quality solvents (chloroform) were obtained from Aldrich.

## Methods

**Gas chromatography analysis** Reaction products were monitored by Perkin Elmer instrument gas chromatography (GC) equipped with a FID detector and 1  $\mu$ L injection on column. Gas chromatography was performed on column (Restek) (15 m x 0.32 mm x 0.25- $\mu$ m). The temperature program injection on column was held at 55°C for 0.5 min, and then raised at 45°C/min to 80°C, and then raised at 10°C/min to 360°C and held for 16 min at that temperature until all components had eluted. For the injection on column the oven was held at 55°C for 0.5 min, then raised at 200°C/min to 340°C, and maintained at that temperature until all components had eluted (40 min). Quantitative gas chromatographic analyses were performed on a Perkin Elmer instrument using the column and conditions described above. The detector temperature was 360°C, carrier gas was helium and column head pressure was 15 psi and the flow rate depend on temperature in the GC column. Samples were analysis by external standard method. All pure molecules were calibrated without internal standards. About 10 mg of the sample was weighed into vials, 10 mL of chloroform were added to the reaction mixture to have a sample around 1 mg/mL. About 160  $\mu$ L of this solution was withdrawn and 40  $\mu$ L of MSHBA was added to the sample and heated at 103°C for 3 minutes. The sample was analysed by gas chromatography. The compounds were previously purified by chromatography on silica gel and identified by NMR and mass spectrometry and were quantified by the external standard method. We also identified by comparison of retention times with isolated pure molecules as in our previous work (G. Nyame Mendendy Boussambe, R. Valentin, Z. Mouloungui paper submitted in *J. Am. Oil Chem. Soc.*).

**Optical microscopy** Microscopic observations were made with an optical microscope Nikon Eclipse E600 (Nikon Corporation, Japan) equipped with polarized filters and with a hot stage Mettler Toledo FP82HT managed by a central unit FP90. The images were acquired by a colored, high resolution, low noise CCD Nikon DXM-1200 camera and analyzed using the software LUCIA G version 4.8.

**Determination of the Thermal Properties.** A DSC Mettler Toledo DSC1Stare System apparatus (Perkin-Elmer, USA) was used equipped with an IntraCooler cooling system. The purge gas was nitrogen at a rate of 20 mL/min. Indium (with a melting temperature of  $T_m = 156.6^\circ\text{C}$ , and a heat of formation of  $\Delta H_f = 28.45 \text{ J/g}$ ) and ultrapure water ( $T_m = 0^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f = 334.0 \text{ J/g}$ ) were used for calibration. Data were analysed using Pyris software (Perkin-Elmer). Samples of ca. 4–10 mg were weighed into aluminum pans to the nearest 0.1 mg, and covers were hermetically sealed into place with O-rings. An empty, hermetically sealed aluminum pan was used as the reference. The temperature ramps in the calorimeter were as follows: heating from  $+25^\circ\text{C}$  to  $+80^\circ\text{C}$ , at a rate of  $10^\circ\text{C/min}$  and held for 5 min, cooled to  $-80^\circ\text{C}$  at a rate of  $10^\circ\text{C/min}$ , and held for 5 min. The sample was then heated to  $80^\circ\text{C}$  at  $10^\circ\text{C/min}$ . Five cycles were performed, STARe software v.11.0 was used to analyze and plot the thermal data. DSC experiments allow the determination of the percentage of strongly bound water per hundred grams of sample,  $W_b(\%)$ , can be calculated from the decrease of the area of the endothermic peak associated with the melting of bulk water following the method of Ambrosi *et al.* [20], as follows:

$$W_b(\%) = \frac{333.79 - \Delta H_{exp}}{333.79} (100 - P)$$

Here  $333.79 \text{ J g}^{-1}$  is the heat of melting of pure water and  $\Delta H_{exp}$  is obtained from the measured peak area for each gel at a polyol ester concentration  $P$ . The number of strongly bound water molecules per surfactant polar headgroup,  $N$ , can be calculated as follow:  $N = (M_n W_b) / (M_w P)$  where  $M_w$  and  $M_n$  are the molecular weights of water and polyol ester, respectively.

**Reaction of direct esterification** The synthesis of glycerol esters of undecylenic acid and diglycerol esters of undecylenic acid was adapted from the procedure developed by Eychenne and Mouloungui [10]. Experiments were carried out in a mechanic stirring batch reactor of 250 mL, 8 cm height and 10 cm diameter equipped with a three-necked flask fitted with a mechanical stirrer, thermometer, dean stark and a



cooling system. The reaction medium without solvent was heated on an oil bath. The experimental conditions were as follows: various of polyol/undecylenic/DBSA – water acid molar ratio and an extruded and non-extruded 3Å molecular sieve. The mechanical stirring speed was set at 500 rpm for glycerol with undecylenic acid reaction and 300 rpm for diglycerol with undecylenic acid reaction to obtain and to maintain homogeneous mixture between polyol/fatty acid/catalyst. The 0.02 mL aliquots are taken from the reaction medium. There is no significant change in the volume of the reaction medium. The reaction medium was cooled and washed with saturated NaCl solution (4 x 100 mL), until a neutral pH was reached, to eliminate the DBSA and any residual glycerol or diglycerol.

## Results

**Physico-chemical studies of esterification reaction medium** Fig. 1-a and 2-a show the optical microscopy analysis obtained for glycerol/undecylenic acid system and diglycerol/undecylenic acid system. Both systems give after mixing at 600 rpm a water-in-oil emulsion with droplet sizes less than 50 µm and both systems are very unstable and separate into a few minutes to give two-phase systems.

The addition of the DBSA to the glycerol/undecylenic acid system and to diglycerol/undecylenic acid system (Fig. 1-b and 2-b) brings about instant compatibilization of the fatty acid and glycerol or fatty acid and diglycerol. Indeed, introduction of dodecylbenzene sulfonic acid to the glycerol/UA system and diglycerol/UA system gave rise to stable emulsions. Glycerol/UA/DBSA system and diglycerol/UA/DBSA system give droplet sizes very less than 10 µm at 25 °C after mixing (600 rpm).

Increasing the temperature from 25°C to 63°C and from 25°C to 80°C respectively for the glycerol/UA/DBSA system and for the diglycerol/UA/DBSA system allows to obtain a melting gel. It is a single-phase homogeneous system.

The influence of the amount of water on the polyol/undecylenic acid systems in the absence and presence of DBSA catalyst was studied. In this study, the amount of water added corresponds to the amount of water formed in-situ of the direct esterification reaction of the two systems.

**Glycerol/undecylenic acid system:** At room temperature (25°C) after mixing the biphasic system Gly/UA gives an emulsion with droplet size is between 1 µm and 50 µm. When the

glycerol/undecylenic acid system were heated at 100°C the size of the droplets decreases and finally disappears.

**Glycerol/undecylenic acid/water system :** From Fig. 1-a, Glycerol/undecylenic acid system = 3/1 is a biphasic system which gives after mechanic agitation at 25°C, a water in oil emulsion. The addition of 0.952 equiv. molar ratio of water after stirring also provides water in oil emulsion with droplet sizes of 120 µm as shown in Fig. 1-d. This emulsion is not stable and the system separated to give a biphasic system after a few time.

**Glycerol/undecylenic acid /DBSA/eau system :** Fig. 1-e shows the emulsion obtained from glycerol/undecylenic acid/DBSA/water system at 25°C after mixing (600 rpm). The addition of water to glycerol/undecylenic acid/DBSA system gives a very stable emulsion with particle size less than 1 µm. The observation of this system in optical microscopy in polarized light shows an organized system (Fig. 1-f). Glycerol/undecylenic acid/dodecylbenzenesulfonic acid system / water : 1 equiv. mole / 1 equiv. mol / 0.08 molar equiv. / 0.952 molar equiv. also gives a melted gel observed by optical microscopy in polarized light. The heated organized gel begins to melt at 50°C. At 63°C, the glycerol/undecylenic acid/DBSA/water system melts and gives a monophasic and a homogeneous phase.

**Diglycerol / undecylenic acid / DBSA / water system:** We also studied the effect of water at the content of 2.54 molar equiv. on the diglycerol / undecylenic acid / DBSA system at 25°C. Fig. 2-d shows the phase behaviour state of diglycerol/undecylenic acid/water system after mixed. The system provides water in oil emulsion with droplet sizes around 400 µm. This emulsion is not stable over time. In a few minutes, the system decanted to give a biphasic medium. We observe a very good dispersion of one phase to another.

The addition of DBSA in the diglycerol/undecylenic acid/water system gave a water in oil emulsion with a lower droplet size of 10 µm (Fig. 2-e). In polarized light, the system is unorganized. Progressive heating of the system shows that the emulsion is stable at 50°C and from 69°C, we observe the start of the melted system and a homogeneous phase stable at 80°C. This single phase system is a melted gel which has the advantage of swelling with the added water. It gives a more mobile gel.

**In optical microscopy.** The glycerol/undecylenic acid/DBSA system and diglycerol/undecylenic acid/DBSA system are completely melted respectively at 63°C and at 80°C. Indeed, no birefringence or particle is detected by optical microscopy. Laser



granulometric analysis also confirms that the system is perfectly homogeneous. It has no particle emulsified or suspended in the range 1 nm to 1  $\mu$ m.

**Influence of dodecylbenzene sulfonic acid on the reactivity of the direct esterification reaction.** We studied in Fig. 3 the effect of the amount of DBSA catalyst on the molar composition of the reaction mixture after 60 minutes of reaction while keeping the ratio glycerol/UA = 2/1, constant temperature (120°C) and mechanical agitation constant at 500 rpm.

**Influence of the temperature on the reactivity of the direct esterification reaction.** Fig. 4 presents the variation in yield and selectivity for the GMU synthesis depending on the temperature of the reaction, with all other experimental parameters being constant. It is shown that above 50°C, high yield and selectivity in GMU were reached.

**Site-to-site reactivity approach** The influence of the molar ratio site OH/ COOH has been studied for the glycerol/UA system (Fig. 5) and for the diglycerol/UA system (Fig. 6). All other experimental parameters were constant. The results showed that this ratio influences the selectivity in monoester for glycerol monoundecenoate and for diglycerol monoundecenoate. On the contrary, the selectivity in partial esters remained constant regardless of the ratio OH/COOH and regardless the family, glycerol partial ester and diglycerol partial esters.

## Discussion

The results of this work will be discussed as follows. The first part concerns the evolution of the composition and structure of glycerol systems / undecylenic acid / DBSA and diglycerol / undecylenic acid / DBSA in the activation conditions *in situ* and *ex situ*. The second part interprets the formation of organized structures determined using cross analysis by non-destructive techniques by DSC. The third part discusses the evolution of the esterification reaction according to the concept of site-to-site reactivity of hydroxyl groups of the glycerol and the diglycerol with the carboxylic group of the undecylenic acid in the same pseudo-homogeneous reaction media.

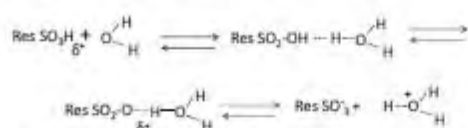
In the absence of DBSA and water, the systems glycerol / undecylenic acid or diglycerol / undecylenic acid are composed of two immiscible liquid phases. Mechanical stirring at 300 rpm or 500 rpm causes a pseudo-ternary phase. It gives unstable water / oil emulsion. In the presence of DBSA, binary systems evolve toward very stable emulsion systems with droplet

size below 10  $\mu\text{m}$ . Under the effect of the heat input at 63°C or 80°C, the systems become a homogeneous phase. Analysis of these systems by gas chromatography indicates the formation of glycerol monoesters and glycerol diesters or diglycerol monoester- and diglycerol diesters. In the presence of varying amounts of DBSA and the amount of water co-generated *in situ*, the organization of the system was improved and the reactivity was observed. Systems are melted gels which form emulsions with particle sizes below 1  $\mu\text{m}$ . The combined effect of the presence of DBSA, monoester polyols and water supports the glycerol esterification reaction in these organized stable gels. The gel phases are changed in homogeneous phase at 63°C or 80°C. The study of the interaction of exogenous molecules of water added to the glycerol monoundecenoate through the study of the concentrated systems pure glycerol monoundecenoate - water shows that the water molecules are incorporated into an equivalent number of 22 moles of water per headgroup monoester of glycerol (Fig. 7). In the case of the study of the interaction of water molecules with the pure diglycerol monoundecenoate, the water molecules are incorporated into an equivalent number of 49 moles of water per headgroup diglycerol monoester. It is shown that these esters and polyols are water-retaining. The detailed analysis of glycerol monoundecenoate - water systems by DSC shows that this system is a gel. The glycerol monoundecenoate is constituted of  $\alpha$  and  $\beta$  regioisomers in a ratio  $\alpha / \beta = 93/7$ . It is known that the  $\beta$ -monoglyceride regioisomer is technofunctional [21]. These  $\alpha$  and  $\beta$  regioisomers contribute to the insertion of water molecules in the polar heads polyol esters constituting the stable gels systems.

The study of the interaction of the water molecules and the diglycerol monoundecenoate by the concentrated systems diglycerol monoundecenoate-water 20/80 (w/w) (Fig. 8) shows that this system retains more structured water molecules by diglycerol polar head. This high water retention of the diglycerol monoundecenoate confirms the observed behavior with diglycerol monocaprate, diglycerol monolaurate, diglycerol monomyristate, diglycerol monopalmitate, and by studies on the phase behavior of these polyol esters made by Shrestha et al [22]. Diglycerol fatty acid esters C8, C10 form lamellar crystalline phases ( $L\alpha$ -phase characterized by SAXS. The diglycerol monolaurate and monomyristate forms spontaneously vesicles in dilute concentration in water characterized by WAXS. Ljusberg-Wahren and *al.* [23] showed that the monodecanoate of diglycerol was found to form elongated micelles with water which with an increase in temperature condensed to a liquid phase that could coexist with water. These results corroborate our observations on the behavior of our two multicomponent systems as concentrations of glycerol monoundecenoate or diglycerol



monoundecenoate increase. We observe that the increase in temperature to 63°C and 80°C is suitable for obtaining these liquid phases. These liquid phases are swollen by water molecules. They evolve into lamellar crystalline phases. In a recent study, we showed that the glycerol monoundecenoate is considered as a solvo-surfactant biomolecule which adsorbs at the interface and lowers surface tension [24]. The studies of the behavior of the glycerol monoundecenoate and diglycerol monoundecenoate by cryo-Tem reveal a self-organization of these solvo-surfactants at their critical aggregation concentration (CAC). They develop aggregates of 100-300 nm and vesicles of 300-500 nm for glycerol undecenoate and 200 nm aggregates for objects from diglycerol monoester [25]. It follows that the temperatures of 63°C and 80°C are ideal temperatures for conducting the esterification reactions of glycerol and diglycerol with undecylenic acid in structured and stable gels. For purposes of comparison with the operating conditions established by Eychenne and Mouloungui [8], the temperature of 120°C is tested. It is the same with the use of molecular sieves immersed in the liquid phase. These pseudo-homogeneous systems allow the study of the chemical reactivity of the hydroxyl groups of the glycerol and diglycerol with undecylenic acid at 80°C and 120°C. The site to site reactivity (Fig. 3, 4, 5 and 6) reveals that the reaction conditions in the presence of DBSA with a concentration of 0.08 molar equivalent at the temperature of 80°C for 1h give high selectivity (82%) in glycerol monoundecenoate and a yield of 60%. The comparison test in the presence and absence of molecular sieves confirms that the esterification reaction didn't need molecular sieves in stirred batch reactor (Fig. 3) In the process of the monoglyceride synthesis in a cascade continuous reactor [19], we observed that it is sufficient to increase the temperature and reach the pseudo-homogeneous phase to observe the exaltation of responsiveness combined effect of the catalytic activity of DBSA, partial esters and water co-generated *in situ*. To be convinced of the effect of the interaction of water molecules with the DBSA, simply refer to the NMR study data from the literature. The interaction between the water molecules and sulfonic groups reveals that the solvent in the resin can be represented by the following equilibrium.



Proton NMR [26], water sorption experiments [27,28] have quantified hydration around the proton of the sulfonic group in macroporous resins. According to data on the work of Reilly and Creekmoore [29,30], and Glueckauf [31], the proton can be surrounded by 2.0 to



4.7 moles of water for a capacity of resin 4.03 to 4.81 meq H / g resin . As the hydration number is less than 6 molecules of water per active site Blaedel *et al.* [32] consider the water structured rest. The interactions between the active sites sulfonic DBSA and water mixed or co-generated during the esterification reaction are that we pass from a little active catalyst at low concentrations in water to an excellent catalyst at an optimal hydration level.

It follows that in each system glycerol / UA / DBSA and diglycerol / UA / DBSA at 80°C, the cooperativity of the aqueous systems DBSA-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> and diglycerol monoundecenoate-H<sub>2</sub>O directs the reaction of glycerol with undecylenic acid or one of diglycerol with undecylenic acid reactivity in areas of where the concentrations of co-reagents are very high. The esterification reaction is selective (85-90%) with moderate to high yields at temperature around 80 ° C in 1 h.

### Conclusion

*In situ*, the intensification of formation of hydrated sulfonic group complexes of DBSA occurs by establishing hydrogen bonds with ROH (ROH: H<sub>2</sub>O, glycerol, carboxylic acid). We observe simultaneously the instantaneous evolution of heterogeneous phase systems to liquid media through the conservation of unstable emulsions to stable, homogeneous gels. Organized molecular systems perform the role of a microreactor wherein the objects formed by the hydrogen bonds promote chemical products obtained by the formation of covalent bonds by the esterification reaction of undecylenic acid with glycerol and diglycerol giving polyol monoesters (products) with comparable and identical phase behavior in water. The compositions in partial esters of glycerol and partial of diglycerol were comparable. This confirms that the site to site reactivity study is an adapted method of study. In all cases, no total esters, glycerol triundecenoate or diglycerol tetraundecenoate were detected. It was so wise to design the reactivity site to site between the carboxylic groups and hydroxyl groups in the same reaction medium and to extend this approach to other polyols.

### Acknowledgments

The authors would like to thank the French Ministry of Economy (Contract Number: 1111019M 25/01/2012), and the Midi Pyrénées Regional Council (Convention N°12051096) through the FUI program AGRIBTP2. Thanks Dr. Divine Nde Bup for English language revision.

### Conflict of Interest

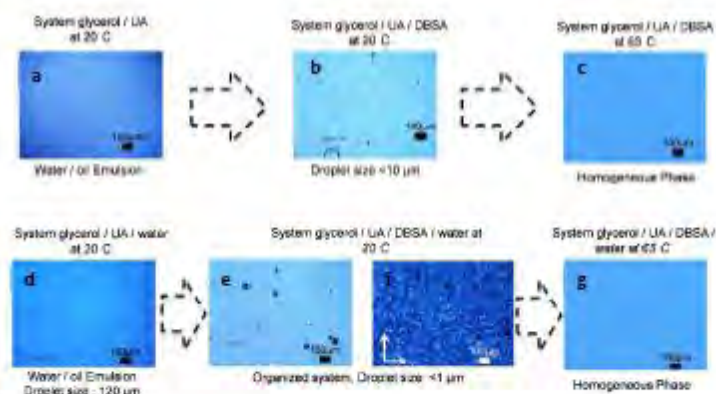
The authors declare no conflict of interest.

### References

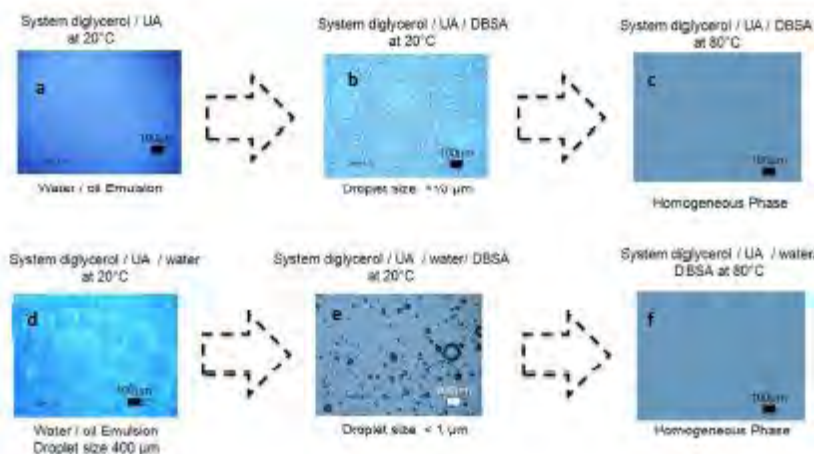
- [1] Sonntag, N., Glycerolysis of fats and methyl esters — Status, review and critique *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1982, 59 795A-802A.
- [2] Meffert, A., Technical use of fatty acid esters *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, 61, 255-258.
- [3] Mouloungui, Z., Rakotondrzafy, V., Peyrou, G., Gachen, C., Pure  $\alpha$ -Monoglycerides for industrial applications *Agro-Food Ind. High-Tech.* 1988, July/August, 10-14.
- [4] Behr, A., Gomes, J. P., The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2010, 112, 31-50.
- [5] Corma, A., Iborra, S., Velty, A., Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals *Chem. Rev.* 2007, 107, 2411-2502.
- [6] Tundo, P., Anastas, P., Black D., Breen, J., Collins, T., Memoli, S., Miyamoto, J., Polyakoff, M., Tumas, W., Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 1207-1228.
- [7] Chanda, A., Fokin, V., Organic synthesis "on water" *Chem. Rev.* 2009, 109, 725-748.
- [8] Eycheenne, V., Mouloungui, Z., High concentration of 1-(3-)monoglycerides by direct partial esterification of fatty acids with glycerol *Lipid / Fett.* 1999, 101, 424-427.
- [9] Bossaert, W. D., De Vos, Dirk E., Van Rhijn, Wim M., Bullen, Joren, Grobet, Piet J., Jacobs, Pierre A., Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides *J. Catal.* 1999, 182, 156-164.
- [10] Díaz, I., Márquez-Alvarez, C., Mohino, F., Pérez-Pariente, J., Sastre, E., Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica: Part 1. Synthesis and Characterization *J. Catal.* 2000, 193, 283-294.
- [11] Manabe, K., Imura, S., Sun, X.-M., Kobayashi, S., Dehydration Reactions in Water. Brønsted Acid-Surfactant-Combined Catalyst for Ester, Ether, Thioether, and Dithioacetal Formation in Water *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2002, 124, 11971-11978.
- [12] Okumura, S., Iwai, M., Tominaga, Y., Synthesis of ester oligomer by *Aspergillus niger* Lipase *Agric. Biol. Chem.* 1984, 48, 2808-1984.
- [13] Matsumura, S., Takahashi, J., Enzymatic synthesis of functional oligomers, 1 Lipase catalyzed polymerization of hydroxyl acids *Makromol. Chem., Rapid commun.* 1986, 7, 369-373.
- [14] Suda, S., Uyama, H., Kobayashi, S., Dehydration polycondensation in water for synthesis of polyesters by lipase catalyst *Proc. Japan Acad. Ser. B* 1999, 7, 201-206.
- [15] Sagalowicz, L., Leser, M. E., Watzke, H. J., Michel, M., Monoglyceride self-assembly structures as delivery vehicles *Trends food sci. tech.* 2006, 17, 204-214.
- [16] Lindman, B., Ninham, B. W., Ljusberg-Wahren, H., Gunnarsson, T., Wannerberger, L., Gustafsson, J., Almgren, M., Krog, N., Micelles and liquid crystals in aqueous diglycerol monodecanoate systems *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1998, 108, 99-104.
- [17] Mishra, P. R., Gupta, Girish K., Jain, V., Stearic Acid and Glyceryl Monostearate Based Self-Assembled Vesicles: Preparation and In vitro Evaluation *J. Dispersion Sci. Technol.* 2009, 30, 1449-1457.
- [18] Van der Steen, M., Stevens, C. V. Undecylenic Acid: A Valuable and Physiologically Active Renewable Building Block from Castor Oil *ChemSusChem.* 2009, 2, 692-713.



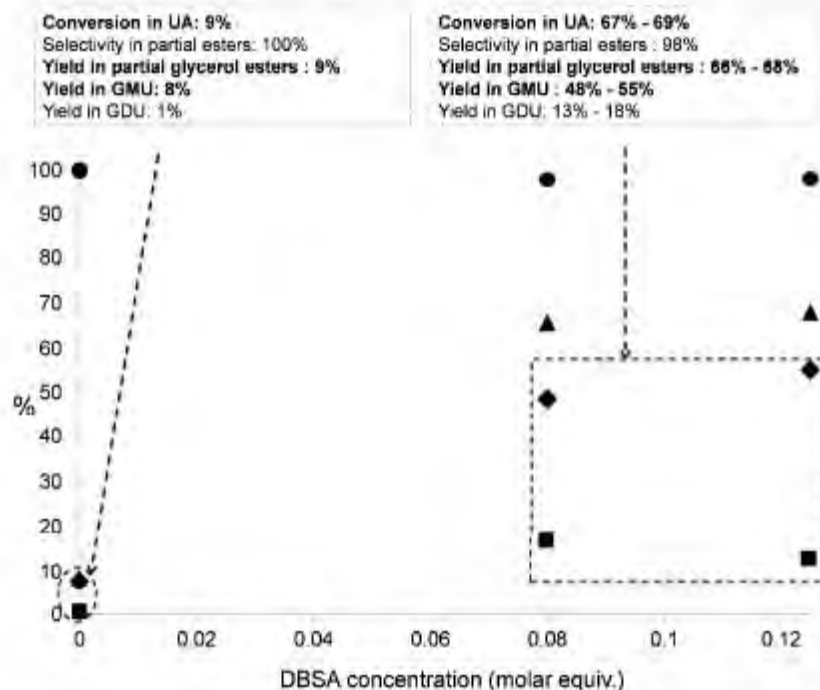
- [19] Valentin, R., Ngakegni-Limbili, A. C., Mouloungui, Z., Ouamba, J.-M., Thermal properties of monoglycerides from *nephelium lappaceum* L. oil, as a Natural Source of Saturated and Monounsaturated Fatty Acids *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 2, 14089-14098.
- [20] Ambrosi, M., Lo Nostro, P., Fratoni, L., Dei, L., Ninham, B.W., Palma, S., Manzo, R.H., Allemandi, D., Baglioni, P., Water of hydration in coagels *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 1401-1407.
- [21] Ljusberg-Wahren, H., M. Herström, Larsson, K., A comparison of the phase behaviour of the monoolein isomers in excess water *Chem. Phys. Lipids* 1983, 33, 211-214.
- [22] Shrestha, L.K., Shrestha, R.G., Iwanaga, T., Aramaki, K., Aqueous phase behavior of diglycerol fatty acid esters *J. Dispersion Sci. Technol.* 2007, 28, 883-891.
- [23] Ljusberg-Wahren, H., Gunnarsson, T., Wannerberger, L., Gustafsson, J., Almgren, M., Krog, N., Micelles and liquid crystals in aqueous diglycerol monodecanoate systems *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1998, 108, 99-104.
- [24] Valentin, R., Alignan, M., Giacinti, G., Renaud, F.N.R., Raymond, B., Mouloungui, Z., Pure short-chain glycerol fatty acid esters and glycerylic cyclocarbonic fatty acid esters as surface active and antimicrobial coagels protecting surfaces by promoting superhydrophilicity *J. Colloid Interface Sci.* 2012, 365, 280-288.
- [25] Nyame Mendy Boussambe, G., Valentin, R., Mouloungui, Z., Self-assembling in water and on surfaces of biobased nano-objects of pure glycerol monoundecylenate and pure diglycerol monoundecylenate in 4th International Colloids Conference, Madrid, Spain, 2014.
- [26] Casey, W.J., Pietrzyk, D.J., Nuclear magnetic resonance study of the interaction between cation exchange resins and alcohol and water-alcohol mixtures *Anal. Chem.* 1973, 45, 1404-1409.
- [27] Toteja, R.S.D., Jangida, B.L., Sundaresan, M., Venkataramani, B., Water sorption isotherms and cation hydration in dowex 50W and Amberlyst-15 ion exchange resins *Langmuir* 1997, 13, 2980-2982.
- [28] Cruickshank, E.H., Meares, P., The thermodynamics of cation-exchange. Part 1.-Determination of the heats and free energies of exchange by resins *T. Faraday Soc.* 1957, 53, 1289-1298.
- [29] Creekmore, R. W., Reilley, Charles N., Nuclear magnetic resonance study of ion-exchange resins *Anal. Chem.* 1970, 42, 570-575.
- [30] Creekmore, R.W., Reilley, Charles N., Nuclear magnetic double resonance study of water movement in an ion-exchange resin system *Anal. Chem.* 1970, 42, 725-729.
- [31] Glueckauf, E., Watts, R.E., The Donnan law and its application to ion-exchanger polymers *Proc. Roy. Soc.* 1962, 268, 339-349.
- [32] Bläedel, W.J., Christensen, E.L., Exchange equilibrium through anion exchange membranes *Anal. Chem.* 1967, 39, 1262-1265.



**Figure 1.** Optical microscopy analysis at different temperatures of: **a** glycerol (0.5 g) /undecylenic acid (0.49 g), **b,c** glycerol (0.5 g) /undecylenic acid (0.49 g)/DBSA (0.21 mg), **d** glycerol (0.5 g) / UA (0.49 g) / water (0.05 g), **e,f,g** glycerol (0.5 g) / UA (0.49 g) / DBSA (0.21 mg) water (0.05 g). **f** picture was taken under polarized light. Samples were stirred by vortex (600 rpm) at 20°C before observation.

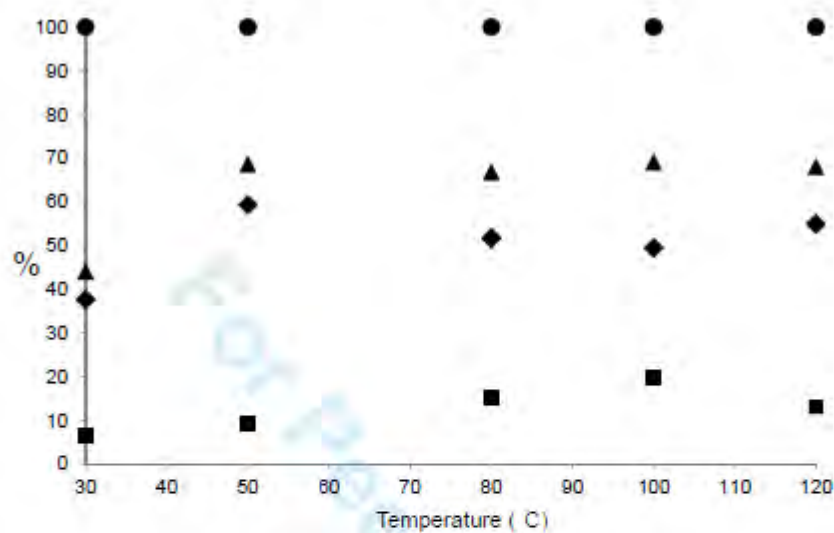


**Figure 2.** Optical microscopy analysis at different temperatures of: **a** diglycerol (0.5 g) /undecylenic acid (0.49 g), **b,c** diglycerol (0.5 g) /undecylenic acid (0.49 g)/DBSA (0.21 mg), **d** diglycerol (0.5 g) / UA (0.49 g) / water (0.05 g), **e,f** diglycerol (0.5 g) / UA (0.49 g) / DBSA (0.21 mg) water (0.05 g). Samples were stirred by vortex (600 rpm) at 20°C before observation.



♦ Yield in glycerol monoester, • Selectivity in partial glycerol esters, ▲ Yield in glycerol partial esters, ■ Yield in glycerol diesters.

**Figure 3.** Effect of DBSA concentration on the yield and selectivity in partial esters of undecylenic acid after 60 min of reaction at 120°C. Reaction conditions: UA 0.217 mol., glycerol: 0.434 mol., mechanical stirring (500 rpm), molecular 3Å: 15% (w/w).



◆ Yield in glycerol monoester, ● Selectivity in partial glycerol esters, ▲ Yield in glycerol partial esters, ■ Yield in glycerol diesters

**Figure 4.** Effect of temperature on the yield and selectivity in partial esters of undecylenic acid after 60 min of reaction. Reaction conditions: UA 0.217 mol., glycerol: 0.434 mol., DBSA: 0.125 molar equiv., mechanical stirring (500 rpm), molecular 3Å: 15% (w/w).



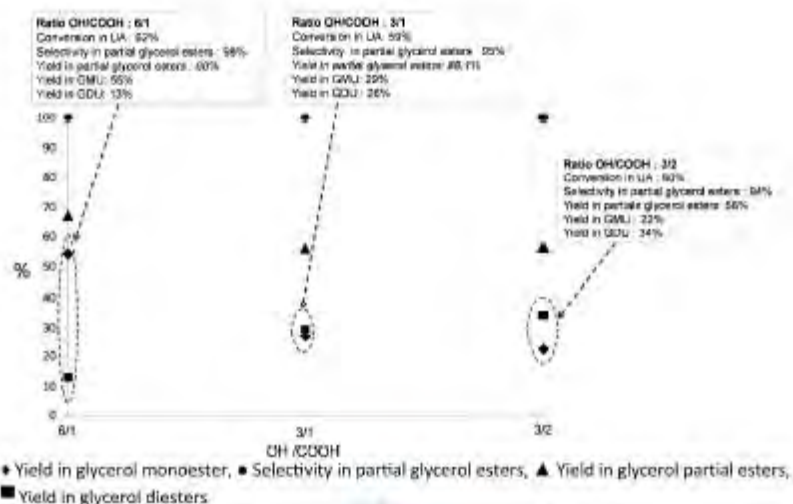


Figure 5: Effect of the OH/COOH ratio on the conversion in undecylenic acid and the yield in GMU, GDU and DTU after 60 min of reaction at 120°C with 3 Å molecular sieve 15% w/w for the reaction of esterification of glycerol with undecylenic acid.

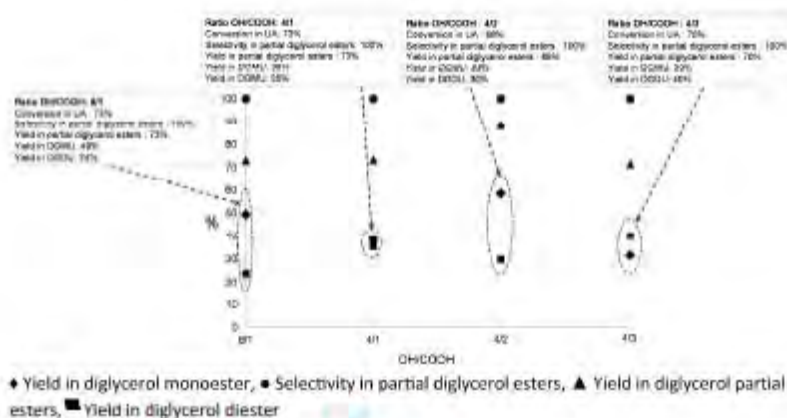


Figure 6: Effect of the OH/COOH ratio on the conversion in undecylenic acid and the yield in DGMU, DGDU after 60 min of reaction at 120°C with 3 Å molecular sieve 15% w/w for the reaction of esterification of diglycerol with undecylenic acid.

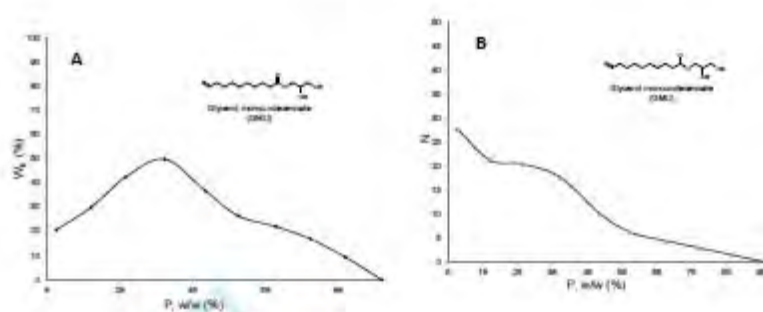


Figure 7 : **A** Percentage of strongly bound water per hundred grams of sample  $W_b$ (%). **B** Number of strongly bound water molecules per molecule of glycerol mono-undecenoate.

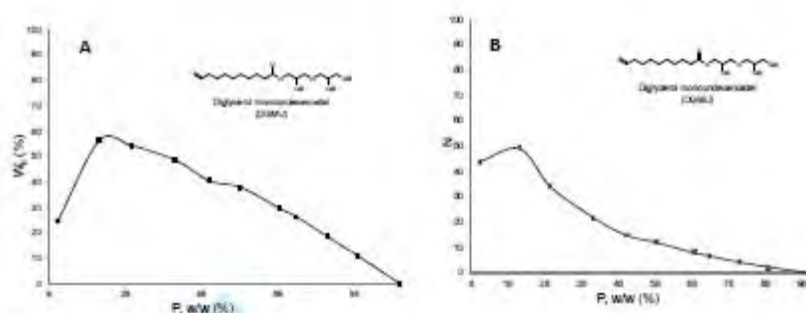
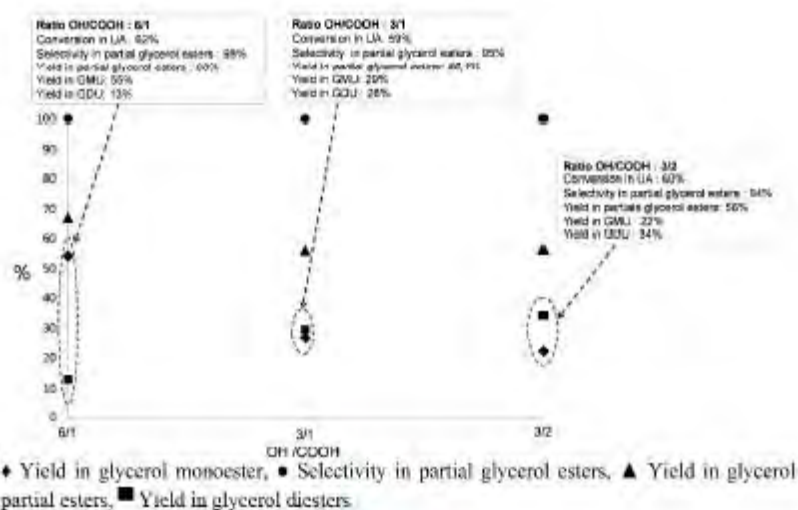
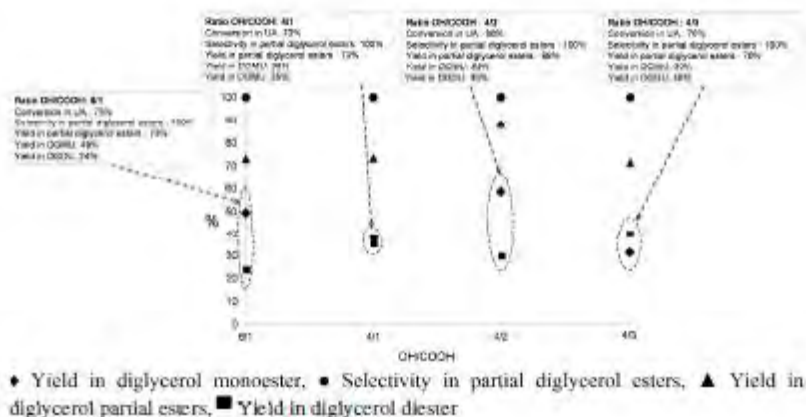


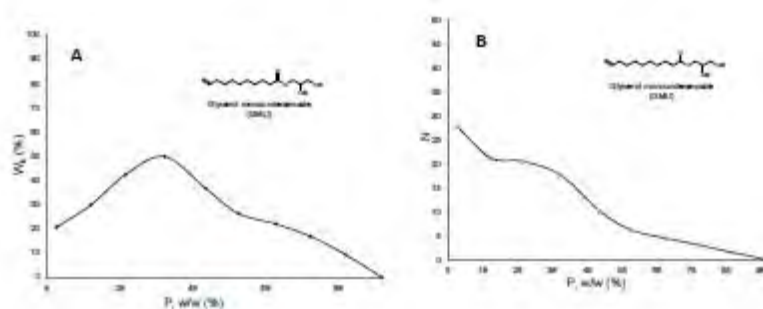
Figure 8 : **A** Percentage of strongly bound water per hundred grams of sample  $W_b(\%)$ . **B** Number of strongly bound water molecules per molecule of diglycerol monoundecenoate.



**Figure 5.** Effect of the OH/COOH ratio on the conversion in undecylenic acid and the yield in GMU, GDU and DTU after 60 min of reaction at 120°C with 3 Å molecular sieve 15% w/w for the reaction of esterification of glycerol with undecylenic acid.

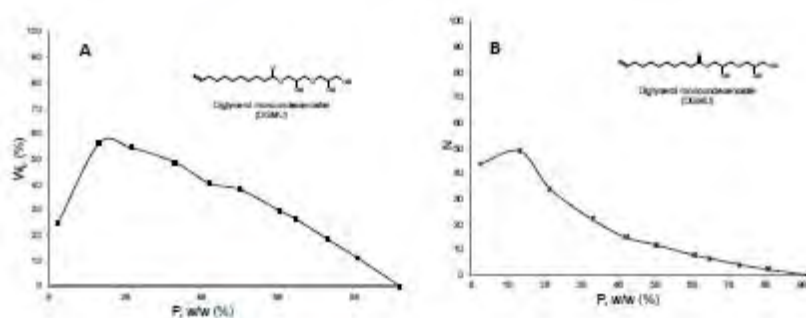


**Figure 6.** Effect of the OH/COOH ratio on the conversion in undecylenic acid and the yield in DGMU, DGDU after 60 min of reaction at 120°C with 3 Å molecular sieve 15% w/w for the reaction of esterification of diglycerol with undecylenic acid.



**Figure 7.** **A** Percentage of strongly bound water per hundred grams of sample  $W_b$ (%). **B** Number of strongly bound water molecules per molecule of glycerol monoundecenoate.





**Figure 8.** A Percentage of strongly bound water per hundred grams of sample  $W_b(\%)$ . B Number of strongly bound water molecules per molecule of diglycerol monoundecenoate.

Recycled bio-sourced partial glycerol esters of undecylenic acid and partial diglycerol esters of undecylenic acid for anti-adherent formulation in bitumen application

Peter Meikhailenko<sup>3</sup>, Gildas Nyame Mendendy Boussambe<sup>1,2</sup>, Romain Valentin<sup>1,2</sup>, Alexandra Bertron<sup>3</sup>, Erick Ringot<sup>3,4,5</sup>, Zéphirin Mouloungui<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Agroindustrielle (LCA) –INP-ENSIACET4, allée Emile Monso 31030 Toulouse, France

<sup>2</sup> INRA, UMR 1010 CAJ. F 31030 Toulouse, France

<sup>3</sup> Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) – Université Paul Sabatier, 135 avenue de Rangueil 31077 Toulouse, France

<sup>4</sup> LR Vision. 13 rue du Développement - ZI de Vic 31320 Castanet-Tolosan, France

<sup>5</sup> Kemerid, 9 rue du Développement - ZI de Vic 31320 Castanet-Tolosan, France

**ABSTRACT**

The objective of this study is to how a reaction mixture of bio-sourced solvo-surfactants molecules can be use in anti-adherent application. The glycerol extracted from the bio-sourced waste is transformed by direct esterification reaction in melted condition into the solvo-surfactants glycerol undecenoates composed of glycerol monoundecenoate (GMU), glycerol diundecenoate (GDU) and glycerol triundecenoate (GTU) and water. For, were composed to diglycerol. The surfactants were mixed separately with water at quantities of 5-50%, along with acetone and commercial bio-sourced ARAs in order to observe the effects. The formulations were subjected to performance testing with the asphalt slide test. The interaction of the formulations with bitumen was tested by the bitumen degradation test, which was combined with FTIR-ATR analysis, finding that the surfactants do not degrade the bitumen, but rather are adsorbed by the bitumen. The effects on asphalt mix of the best performing formulation, GMU at 20% in water, was tested by indirect tensile strength, determining that the formulation was acceptable for use in the field.

**Keywords:** solvo-surfactants, surfactants, glycerol monoundecenoate, glycerol diundecenoate, diglycerol monoundecenoate, diglycerol diundecenoate, diglycerol triundecenoate, asphalt release agents, asphalt testing, bio-sourced, glycerol, diglycerol, undecylenic acid, partials glycerol esters and partials glycerol esters, hydrogel.

## Introduction

Monoglycerides are amphiphilic neutral lipid molecules consisting of a hydrophobic fatty acid esterified to a hydrophilic polyol backbone such as glycerol and diglycerol. Monoglycerides are of importance in both industrial and biological contexts. Due to their emulsifying properties monoglycerides are widely used in the food industry [1]. The potential of monoglycerides and monodiglycerides for biochemical research lies mostly in their polymorphic behavior, which has been well studied, and different phase diagrams are reported in the literature [2], [3]. These systems can form the coagel or lamellar crystalline ( $L_c$ ) phase, the lamellar gel ( $L_g$ ) phase, the lamellar liquid crystalline ( $L_a$ ) phase, bicontinuous cubic phases of different symmetry and the inverted hexagonal ( $H_i$ ) phase. The lipid organization in monoglyceride–water systems is strongly dependent on the chemical structure of the monoglycerides and on environmental conditions such as temperature, water and salt content. This provides an opportunity to shift the transition temperature and drive the monoglyceride–water system in any desirable mesophase [4]–[9]. The ability of these systems to form bilayer as well as non-bilayer structures offers many interesting opportunities to use that self-assembling as anti-adherent property.

Actually, infrastructure especially that involving transportation has many uses for petroleum products including, including as fuel [10], as well as in asphalt pavement construction, where petroleum products have traditionally constituted the binder for the mix as well as the rejuvenating agents [11] along with various agents used in the construction process including bitumen removers (Mikhailenko et al., 2015b) and asphalt release agents (ARAs) [13]. At this time, with growing environmental and workplace health concerns [14], [15], there is a need to replace petroleum base agents with bio-sourced and biodegradable substitutes. ARAs are sprayed on surfaces used in asphalt construction (truck beds, pavers, finishers, tools) in order to prevent bitumen from sticking to them [13], [16]. For ARAs, the used of the traditional agent such as diesel fuel has seen a significant reduction, which has necessitated the development of new bio-sourced agents. The composition of these alternatives have included lecithin dispersed in an ether [17], [18], tall oil [19] fatty acids diluted in water [20], soybean, cottonseed, canola, peanut, sunflower and palm oils, [21], [22], water based mixtures with polycycloaliphatic amines, polyalkylene glycols [23], silicone-in-water emulsion [24]–[26] and water-based solutions of magnesium or calcium chloride [27]. These ARAs are said to function as surfactants, creating a barrier between the asphalt and the surface of application. While these agents have been shown to be less harmful than diesel to the environment, they have been found at times to be less effective than diesel in reducing the adhesion of bitumen to surfaces [15]. ARAs that have been based on organic C18 esters are seeing wide use in France. While the damage to the asphalt that they can has been shown to be less than that for diesel, the results have been varied, with some agents causing significant bitumen degradation [28].

Mikhailenko et al. [29] developed test methods based on the standards in standard practice for National Transportation Product Evaluation Program (NTPEP) evaluation of

Asphalt Release Agents [30] in order to quantify the performance and potential damage to asphalt of ARAs. The asphalt slide test was developed to determine the best performing ARA by sliding hot asphalt down a plate with the ARA applied. The testing of safety consisted of asphalt mix degradation by indirect-tensile strength (ITS), which consisted of testing an asphalt cylinder in contact with the agent in ITS as well as the bitumen degradation test, which consisted of submerging a bitumen sample the agent. Using this testing program, found two types of mechanisms for ARAs [28]:

- i) the softening of the bitumen between the mixture and metal and
- ii) the formation of a substrate layer between the bitumen and metal.

The substrate functioning was deduced to be preferable due to the reduction in the need to clean the surface of the truck bed or tools and the possibility of using a single agent application for multiple occasions.

The objective of this paper is to demonstrate that the formulations based on partial glycerol and diglycerol biobased esters are very good candidates for use as anti-adherent product (substrate ARAs). The development consists of:

- Choose the best candidates by physico-chemical studies approach
- Formulation of glycerol based esters or diglycerol based esters compounds,
- Investigation of the chemical interaction of the formulations among the constituents and with the bitumen,
- Determination of the performance of the formulations as ARAs followed by their optimization.

The testing of ARA performance was done by the asphalt slide test. The testing of the damage to asphalt of the ARAs consisted of indirect-tensile strength and bitumen degradation testing. The chemical analysis was conducted by Fourier Transformed Infrared Spectrometry (FTIR) and Gas Chromatography (GC).

#### **Materials and methods**

##### **Materials**

All of glycerol undecenoates esters and all diglycerol undecenoates esters were synthesized in our lab. All of them were characterized and identified by GPC, NMR, Mass spectroscopy and FTIR [31], [32].

##### **Bitumen**

The bitumen used for testing and in the asphalt was Total 35/50 as classified by EN 12591, indicating a penetration (ASTM D5-EN 1426) value of between 3.5 and 5.0 mm.

##### **Asphalt**

The asphalt mixes (BBSG 0-10 classe 3 by NF EN 13108-1) were manufactured in accordance with EN 12697-35+A1 with Total 35/50 bitumen and limestone/silica aggregates. The aggregates consisted of coarse aggregates, fine aggregates and limestone filler that were graded in accordance with EN 13108-2.

## methods

### Gas chromatography

Reaction products were monitored by Perkin Elmer instrument gas chromatography (GC) equipped with a FID detector and 1  $\mu$ L injection on column. Gas chromatography was performed on column (Restek) (15 m x 0.32 mm x 0.25- $\mu$ m). The temperature program injection on column was held at 55°C for 0.5 min, and then raised at 45°C/min to 80°C, and then rise 10°C/min to 360°C and during 16 min at that temperature until all components had eluted. Over the injection on column temperature was held at 55°C for 0.5 min, then raised at 200°C/min to 340°C, and maintained at that temperature until all components had eluted (40 min). Quantitative gas chromatograph analyses were performed on a Perkin Elmer instrument using the column and conditions described above. A Perkin Elmer integrator was connected to the chromatograph. The detector temperature is 360°C, carrier gas was helium and column head pressure was 15 psi and the flow rate depend on temperature in the GC column. Identification of products of the reaction mixture was performed first by thin layer chromatography (TLC) using silica gel plates supplied by Merck. After TLC analysis, products were analysed by gas chromatography to determine purity and retention time of every compound. The compounds previously purified by chromatography on silica gel and identified by NMR, FTIR and mass spectrometry, are quantified by the external standard method. We also identified by comparison of retention times with isolated pure molecules.

### Sample preparation:

Samples were analysis by external standard method. All pures molecules were calibrated without internal standard. Sample weighs around 10 mg of reaction mixture in the vial and adds 10 mL of chloroform to have a sample around 1 mg/mL. At 160  $\mu$ L of this solution, 40  $\mu$ L of MSHBA was added and the sample was heat at 103°C during 3 minutes. The sample was analysing in gas chromatography.

### Calculation of the parameters studied:

Molar composition ( $\delta$ ) was calculated

$$\delta = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^5 n_i} \times 100 \quad (1)$$

Where  $n_i$  number of molar of the compound  $i$  in the reaction mixture.

Yield ( $R_i$ ) was calculated:

$$R_i = \frac{n_a}{n_t} \times 100 \quad (2)$$

Where  $n_a$  molar number of the compound  $a$  in the esters mixture and  $a$  is an ester.  $n_i$  is theoretical number of moles of the compound  $i$  if the measured mass is the pure compound.

Selectivity ( $S_a$ ):

$$S_i = \frac{n_a}{\sum_{a=1}^n n_a} \times 100 \quad (3)$$

Where  $n_a$  number of moles of the compound  $a$  in the esters mixture and  $a$  is an ester.

Our previous works have shown that the direct esterification reaction in melted gel condition was a non-selective reaction and we got that the two kind of glycerol monoesters respectively 92%  $\alpha$ -GMU and 8%  $\beta$ -GMU [31].

ARA candidate formulations

The candidate for the formulation was synthesized in our lab by direct esterification reaction and were characterized [31]. Figure 1 present the valorization of these two polyol (glycerol and diglycerol) by production of glycerol esters and diglycerol esters. Here, glycerol esters family of undecylenic acid is call GMU and diglycerol esters family of undecylenic acid is call DGMU. In the GMU there is glycerol monoundecenoate (GMU), glycerol diundecenoate (GDU) and glycerol triundecenoate (GTU). In the DGMU there is diglycerol monoundecenoate (DGMU), diglycerol diundecenoate (DGDU), diglycerol triundecenoate (DGTU) and diglycerol tetraundecenoate (DGTU).

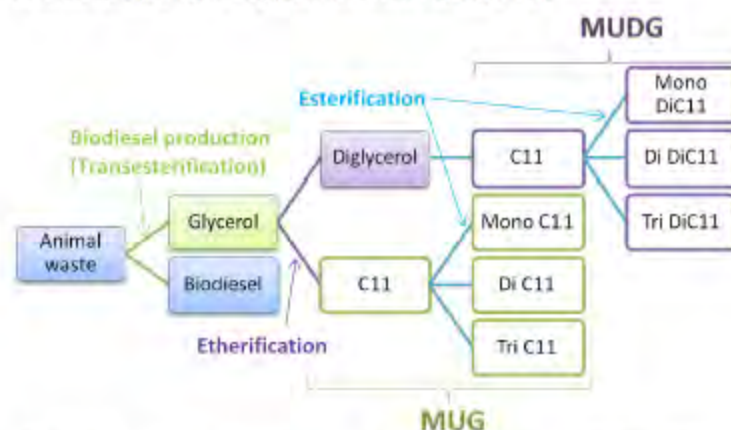


Figure 1 Chemical transformations involved in the production of GMU and DGMU

The byproducts for the transformation of glycerol and undecylenic acid are glycerol monoundecenoate (GMU), glycerol diundecenoate (GDU), glycerol triundecenoate (GTU) and residual undecylenic acid (UA). For the transformation of diglycerol and undecylenic acid, the by-products consisted of diglycerol monoundecenoate (DGMU), diglycerol diundecenoate (DGDU) and The structure of the composants is described in Table 1.

Table 1 molar Composition of glycerol-based formulations [33], [34].

Compound	GMU (Glycerol undecenoates)	Compound	DGMU (Diglycerol undecenoates)
UA	6.9%	UA	6.4%
GMU	66.0%	DGMU	64.2%
GDU	26.0%	DGDU	24.9%
GTU	0.9%	DGTU	4.4%

The GMU and DGMU are yellow liquid at room temperature and they are stables at hard condition. Based on the functioning of ARAs as surface-acting agents, the products were formulated with particular attention to the surface tension. these molecules are solvo-surfactants molecules [35], [36]. After elimination of DBSA catalyst and polyol by washing with water, the GMU and the DGMU contained approximately 20 and 25%w water, respectively at delivery. They are used directly in the composition of hydrogel formulation.

#### Performance as ARA by Asphalt Slide Test

The ARA Performance Evaluation Apparatus (ARA-PEA) is a device developed for evaluating the performance of ARAs in reducing the adhesion between bitumen and construction materials as described in [29]. The principle of the device is that when an ARA is applied to the plate, sliding the mixture from the top of the plate can allow us to observe the performance of the ARA as the mixture slides down the incline.

The test involves spraying an ARA over an area of 21x40cm on a steel plate resting horizontally as evenly as possible at around  $65 \pm 10 \text{ mL/m}^2$ . This is followed by placing  $1200 \pm 10 \text{ g}$  of hot asphalt mix ( $150 \pm 10^\circ \text{C}$ ) on the surface of the plate, so that is spread out as evenly as possible. The plate is maintained horizontal and a sheet of wax paper is placed on top of the asphalt mix to prevent sticking, followed by a wooden board (21x40cm, 883g). On top of the board, a load of 20 kg is placed creating a distributed pressure on the asphalt mix of 2,5kPa. This simulates the transportation of the asphalt mix where there is a pressure on the asphalt mix in contact with the truck bed from the asphalt mix resting on top. The plate rests horizontally for 30min, after which it is placed on the ARA-PEA and immediately inclined at  $45^\circ$ , simulating the discharge of the asphalt mix from the truck. With the application of an ARA, the asphalt mix falls off the plate, and from this action, the following data can be taken for judging the performance of the ARA:

- The mass of asphalt residue left on the plate;
- The nature of the asphalt residue left on the plate by image analysis;
- The time that it takes the mixture to slide down after the plate is inclined.
- The retention time for the asphalt mix has a high variability due to all of the variables that are present in the process. The variables include the difficulty in applying evenly over the surface of the plate. The ARA's also have varied viscosities, with the agents with a lower viscosity (such as diesel) are spread more evenly on the plate. The residual mass is the more important indicator of ARA performance, and also shows low variability. It would corresponds to either: i) to the mass of residual bitumen that would



need to be cleaned off the surface of the truck bed, with higher mass increasing required workload or ii) a significant mass of ARA remains on the truck bed and can be left for the next asphalt load, increasing time between ARA application and reducing the required quantity of product [29].

#### Effects of agents on asphalt mix

The propensity of the ARA to degrade bitumen and asphalt, as well as the nature of these interactions, needs to be evaluated before it can be determined to be suitable for road construction.

#### Bitumen Degradation Testing with FTIR-ATR Analysis

The degradation of bitumen directly by the ARA is determined by the Bitumen Degradation Test (BDT) [29]. The samples were prepared by pouring  $10 \pm 1\text{g}$  of hot bitumen, heated at  $160 \pm 5^\circ\text{C}$  for 2h, into circular silicon moulds. This produces "cone with flat top" shaped samples with the dimensions:  $\varnothing 37 \pm 0.5\text{mm}$  top,  $\varnothing 31 \pm 0.5\text{mm}$  bottom,  $h = 10 \pm 0.5\text{mm}$ . The samples are left to cool for  $8 \pm 4\text{h}$  after which they are demoulded, and weighed to the nearest  $0.01\text{g}$ . The samples are placed into  $150\text{mL}$  graduated glass beakers of known mass, and the product is poured over it so that the bitumen sample is submerged in it completely (approximately  $18\text{g}$  of product, depending on its density). The sample is left for  $24\text{h}$  at a temperature of  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , after which, the product is collected, with the bitumen sample now sticking to the bottom of the beaker. The sides of the beaker above the bitumen sample are wiped with a cloth and the remains of the samples are weighed to the nearest  $0.01\text{g}$ . The bitumen degradation (BD%) is taken as the difference between the mass of the bitumen sample before ( $B_B$ ) and after ( $B_A$ ) the test as shown in Eq.(4).

$$\text{BD}\% = 100\% \times (B_B - B_A)/B_B \quad (4)$$

The liquid collected from the beaker is subject to Fourier Transformed Infrared Spectrometry (FTIR) - Attenuated Total Reflectance (ATR) with a PerkinElmer Spotlight 400. The liquid left in the beaker is mixed and sampled with a pipette. Around  $0.1\text{--}0.4\text{mL}$  of the liquid is poured with the pipette on a Germanium crystal so that it is completely covered, and an analysis is effectuated 16 times with a  $4\text{cm}^{-1}$  resolution with a range of  $4000\text{--}600\text{cm}^{-1}$ . The objective of the test is to gain more information on the severity and the nature of the chemical modification of the bitumen by ARA and BR agents. The spectra of the original ARA or BR agents are compared with the spectra for the solution after the BDT test. This in turn is compared with the spectrum for bitumen.

#### Measuring the Reduction in Resistance in ITS of Asphalt mix in contact with the agents

The mixture was heated so that it was at  $150 \pm 10^\circ\text{C}$  before compaction and placed in the mould (Mikhailenko et al., 2015). The asphalt mix was compacted by a piston pressed (pre-heated to  $150 \pm 10^\circ\text{C}$ ) on the asphalt mix through a compressor and maintained for  $3\text{min}$  at a constant pressure of  $2.5\text{MPa}$  in order to attain a  $4\text{--}8\%$  voids content in accordance with NF P 98-150-1 for this mixture. The samples produced were pills

Ø100mm with a height of 62±2mm, with a plain surface on either side. The ARA is applied at 1mL in the centre of the sample by a graduated pipette just before compaction of the asphalt mix.

The resistance is measured by indirect tensile strength (ITS), which places the cylindrical sample on its tangential side and proceeds to load it from the top uniaxially creating tension forces in the middle of the sample. The samples are tested 7 days after the application of the ARA and the loading rate is kept at 1.27mm/min. The tensile strength  $T$  (Katman et al., 2013; Mikhailenko et al., 2015) – where the contact of area between the surface of the loading strip is not limited as in this case – can be derived from the maximum rupture force  $P$ , the thickness of the sample  $t$ , and the diameter of the sample  $d$ , as shown in Eq.(5).

$$T = \frac{2P}{\pi dt} \quad (5)$$

The degradation of the asphalt mix by the ARA from indirect tensile loading is taken as the reduction in resistance (RR%). The reduction of resistance represents the difference between the maximum resistance in tensile strength ( $T_{ARA}$ ) of the samples treated with an ARA and the control ( $T_C$ ) samples as described in Eq.(6).

$$RR\% = 100\% \times (T_C - T_{ARA}) / T_C \quad (6)$$

## Results

### Performance as ARA

The GMU compound was mixed with water at additions of 5, 10, 15, 20, 30 and 50% to be tested in AST. The GMU was also mixed with acetone at 10% in order to observe the effects of GMU mixed with a highly volatile compound. Additionally, it was mixed with ARA 1 – an ester-based commercial ARA observed in a previous study [12] - in order to observe the effects of the surfactant GMU, mixed with an organic C18 ester, in terms of whether there would be combined effects as with the BDT.

For the formulations with water, the GMU was able to create a barrier between the plate and the asphalt – as with the surfactant ARA 4 tested in [12], [34] except for in the case of GMU 5 H 95, where the GMU was too diluted, and so was not able to form a barrier between the bitumen and the plate. While having longer times to beginning of slide (15-325s) than the C18 ester based ARAs, the GMU compositions had much lower residual masses (0.08-1.41g/m<sup>2</sup>).

It should be noted that the residual mass increased as the proportion of GMU increased, while the time to beginning of slide decreased. As discussed in the previous section, the residual mass of surfactant ARAs is actually a useful property as it allows longer times before an ARA would need to be re-applied to a surface. In terms of optimization of the formulations, GMU 20 H 80 had the lowest time to beginning of slide while having the 2<sup>nd</sup> highest time to beginning of slide (15.7s) among the GMU formulations.

For GMU 10 A 90, the formulation evaporated too quickly for the agent to act as a barrier, functioning similarly to RD 4 and lightly degrading the bitumen it was in contact with. The residual mass was at  $2.22\text{g/m}^2$  and the time to beginning of slide was 16.5s.

GMU 50 ARA1 50 showed performance characteristic of both agents in the mixture. The residual mass was lower than for ARA 1 ( $4.83\text{g/m}^2$ ), while the time to beginning of slide was lower than for GMU 50 H 50 (11.3s).

Table 2 Images of plates after Asphalt Slide Test for GMU-based formulations

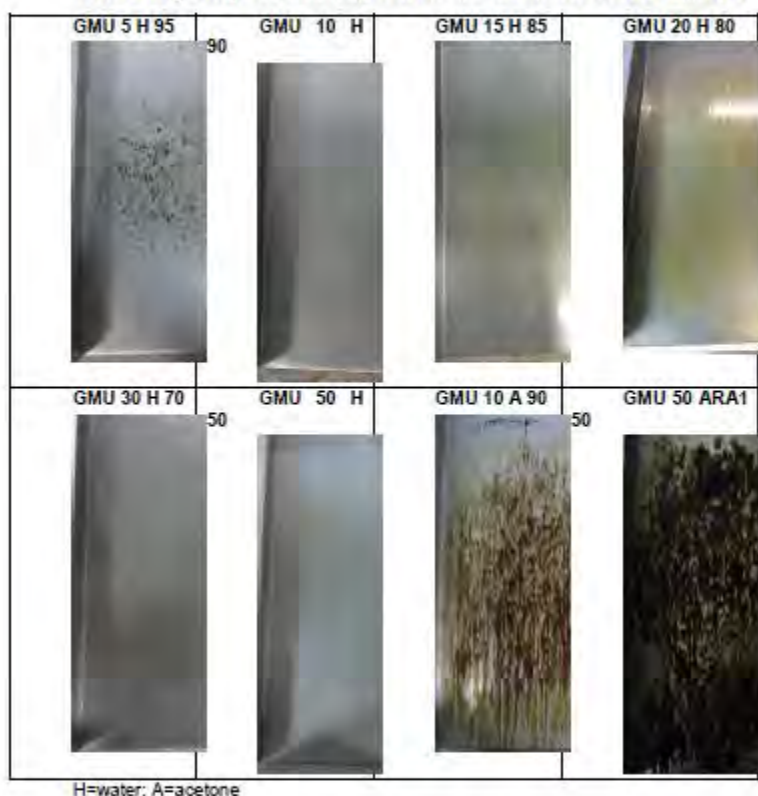


Table 3 Results of Asphalt Slide Test for GMU-based formulations

Formulation	Residual mass ( $\text{g/m}^2$ )	STDDEV $\sigma$	Time to beginning of slide (s)	STDDEV $\sigma$
GMU 5 H 95	0.08	0.07	325.0	63.6
GMU 10 H 90	0.12	0.07	73.3	23.2
GMU 15 H 85	0.57	0.26	30.3	31.0
GMU 20 H 80	0.86	0.15	15.7	3.8
GMU 30 H 70	0.86	0.24	50.5	26.2
GMU 50 H 50	1.41	0.15	24.5	2.1

GMU 10 A 90	2.22	0.19	16.5	17.7
GMU 50 ARA1 50	4.83	0.17	11.3	9.0

H=water; A=acetone

The DGMU compound was more liquid than GMU, and there by produced more liquid formulations. While this produced formulations that spread on the plate more easily, they were also more likely to evaporate. As with the GMU formulations, DGMU functioned as a surfactant, with the residual mass increasing as the proportion of GMU increased, while the time to beginning of slide decreasing.

For DGMU 5 H 95, the formulation mostly evaporated from the hot asphalt, and the asphalt stuck to the plate after inclination, as for a test without any agent.

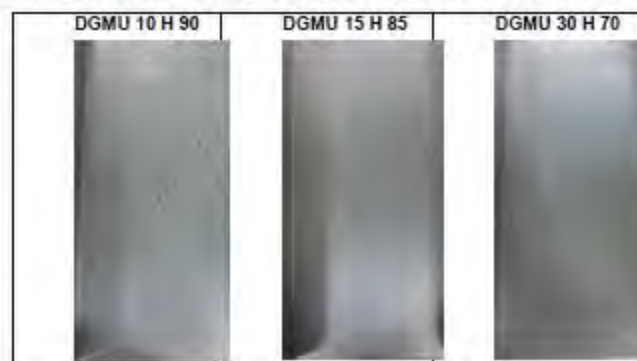
This was also an issue with DGMU 10 H 90 agent DGMU 15 H 85 where part of the bitumen penetrated the agent to leave some residue on the plate, as with GMU 5 H 95. This small amount of bitumen residue was also associated with high time to beginning of slide.

In general, the DGMU molecule with the same proportion of water, functioned as a diluted GMU formulation with a lower residual mass ( $0.07\text{--}0.61\text{g/m}^2$ ) and a higher time to beginning of slide (24–535s). The DGMU 50 H 50 had the lowest time to beginning of slide at 24s.

DGMU 10 H 90 gave an interesting performance result as it was able to perform better in time to beginning of slide than any of the DGMU-water formulations (11s). Unlike GMU 10 H 90, the formulation was able to create a barrier between the plate and the asphalt that did not degrade the bitumen, qualifying it as a surfactant.

Despite acetone being more volatile than water, the residual mass on the plate for DGMU 10 A 90 was higher ( $0.61\text{g/m}^2$ ) than for the same content of DGMU with water. These are indications that there is a particular interaction between DGMU and acetone that does not occur with DGMU and water.

Table 4 Images of plates after Asphalt Slide Test for DGMU-based formulations



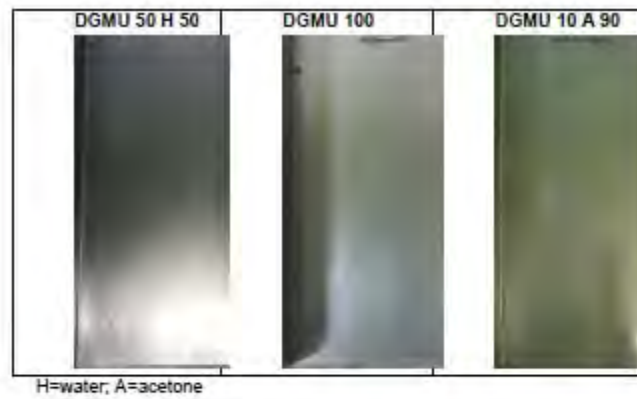


Table 5 Results of Asphalt Slide Test for DGMU-based formulations

Formulation	Residual mass (g/m <sup>2</sup> )	STDDEV $\sigma$	Time to beginning of slide (s)	STDDEV $\sigma$
DGMU 5 H 95	DID NOT MOVE			
DGMU 10 H 90	0.07	0.05	535.3	161.9
DGMU 15 H 85	0.08	0.03	458.0	379.5
DGMU 20 H 80	0.10	0.10	260.0	183.8
DGMU 30 H 70	0.17	0.06	240.0	15.6
DGMU 50 H 50	0.61	0.09	24.0	15.9
DGMU 100	1.78	0.08	59.0	7.1
DGMU 10 A 90	0.64	0.00	11.0	1.4

H=water; A=acetone

#### Effects on asphalt mix and bitumen

##### Interaction of formulations with bitumen

The GMU compound was tested in BDT after being mixed at 20% (GMU 20 H 80), 50% (GMU 50 H 50) with water, 50% (GMU50 A50) with acetone and 50% (GMU 50 ARA1 50) with ARA1. The DGMU compound was tested after being mixed at 20% (DGMU 20 H 80), 50% (DGMU 50 H 50) with water. GMU and DGMU had one or two tests per formulation (Table 6).

Table 6 Bitumen Degradation Test results for bio-sourced candidate formulations

Formulation	% Bitumen degradation	CVAR%
GMU 20 H 80	-3.22**	*
GMU 50 H 50	-4.26**	7.21
DGMU 20 H 80	-4.05**	*
DGMU 50 H 50	-3.63**	*
GMU 50 A 50	-2.79**	0.88
GMU 50 ARA1 50	3.49	*
Acetone	-0.66**	*



H <sub>2</sub> O	-1.09**	*
------------------	---------	---

\*Only single test conducted; \*\*Bitumen sample gained mass; H=water, A=acetone

The GMU and DGMU compounds were tested in FTIR-ATR analysis as pure, and after being mixed at 20% in water (GMU 20 H 80 due to promising performance in AST of this formulation and DGMU 20 H 80 for comparison). The GMU 20 H 80 and DGMU 20 H 80 BDT solutions were analyzed in FTIR-ATR as well.

The FTIR-ATR analysis of the GMU 20 H 80 and DGMU 20 H 80 formulations (Figure 2) found heavy indications of water as can be expected (due to both formulations being over 80% water) with a broad peak around  $3450\text{cm}^{-1}$  corresponding to O-H stretching and a peak around  $1640\text{cm}^{-1}$  corresponding to the H-O-H scissors [37]. The FTIR signatures of the two formulations were identical, likely due to the overwhelming presence of water. The BDT solution confirms the BDT result that the GMU and DGMU formulations did not degrade the bitumen but were adsorbed by it, with the formulations and their BDT solutions showing no difference except for a peak around  $1080\text{cm}^{-1}$  that is present in the GMU 20 H 80 and DGMU 20 H 80 formulations, but not the BDT solution. This peak possible corresponds to C-O stretching [38] and could be an indication of some part of the formulations being adsorbed by the bitumen as with the commercial substrate ARA tested in [12].

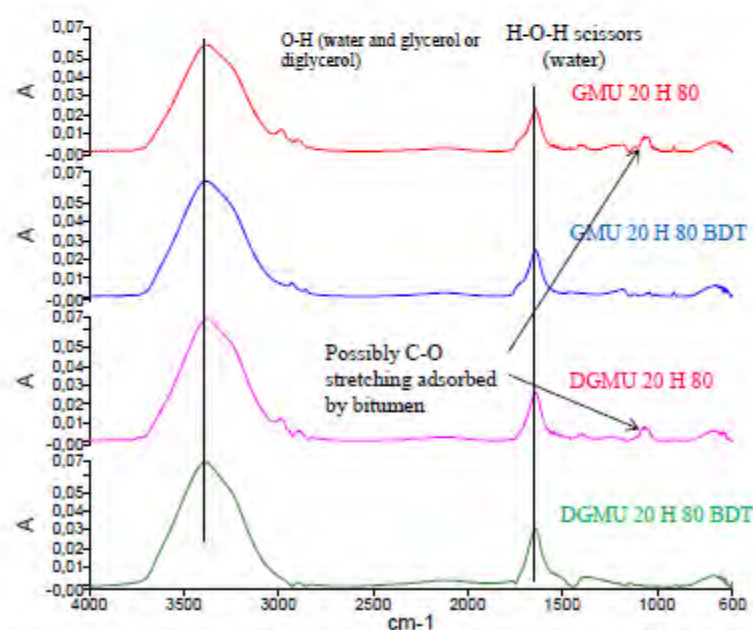


Figure 2 FTIR-ATR spectra GMU 20 H 80, GMU 20 H 80 BDT solution, DGMU 20 H 80 and DGMU 20 H 80 BDT solution

In order to determine if the bitumen was modified, an FTIR-ATR analysis was conducted on the samples after the BDT test of GMU 20 H 80 and DGMU 20 H 80 (Figure 3). The spectra for the BDT bitumen samples were modified relative to the bitumen by itself. The presence of water and possible C-O stretching around 1060  $\text{cm}^{-1}$  described previously are present in the bitumen samples. The peaks are more significant for DGMU 20 H 80 BDT bitumen sample, likely due to the fact that DGMU is less viscous than GMU, and is thereby more easily adsorbed by the bitumen.

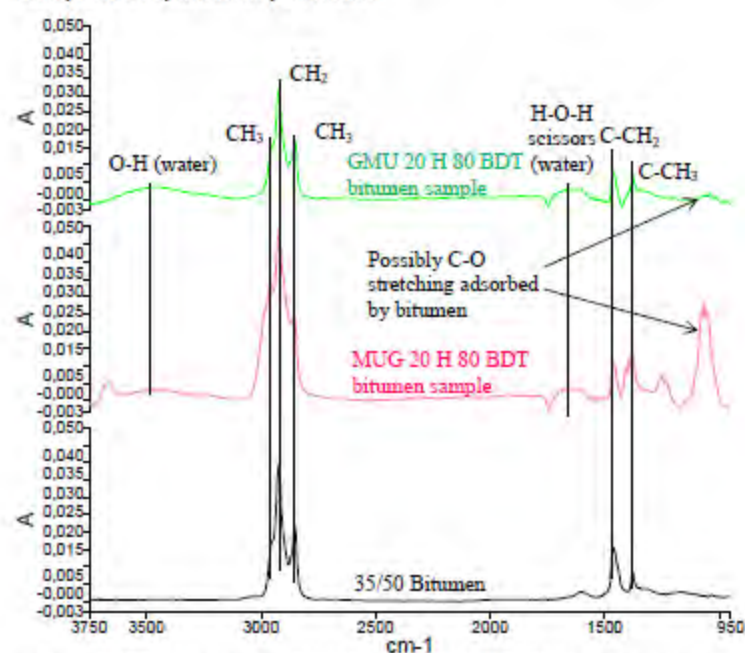


Figure 3 FTIR-ATR spectra (3750-950  $\text{cm}^{-1}$ ) GMU 20 H 80 BDT bitumen sample, DGMU 20 H 80 BDT bitumen sample and 35/50 bitumen

#### Reduction in resistance in ITS of Asphalt in contact with ARAs

ITS testing for the damage by the ARA was conducted for the GMU 20 H 80 formulation, due to its superior performance in the AST compared to the other GMU and DGMU based formulations. The RR% was found to be 21.2% for the two samples tested with a standard deviation of 3.16%, making it more damaging to asphalt than ARA 4, the same as ARA 1, the best performing substrate and ester C18 based commercial ARAs from [12], respectively (Table 7).



**Table 7 Resistance Reduction for ITS Testing (GMU 20 H 80 and commercial comparisons)**

Agent	% Resistance reduction	STDDEV $\sigma$
ARA 2	21.8	1.62
ARA 4	11.3	1.47
GMU 20 H 80	21.2	3.16

## Discussion

### Functioning of formulations as ARAs

Formulations based on GMU and DGMU were found to function as substrate surfactants in their performance as ARAs. The residual mass from the asphalt slide testing for the GMU and DGMU formulations with water did not contain bitumen residue, with the exception of GMU 5 H 95, DGMU 5 H 95, DGMU 10 H 90 and DGMU 15 H 85, which had a content of active product too low to create barrier between the asphalt and the plate.

The GMU was a more viscous (dynamic viscosity of 1 Pa's for GMU compared to 13 Pa's for DGMU) for than DGMU (dynamic viscosity of 1 Pa's for GMU compared to 13 Pa's for DGMU), and so was more effective at lower concentrations. Additionally, GMU had a higher evaporation temperature before being mixed with water, indicating that the DGMU could have had a tendency to evaporate from the contact with the hot asphalt, especially with high proportions of water. The fact that GMU-water formulations functioned as surfactants had higher residual mass and lower time to beginning of slide durations made them superior performing ARAs to DGMU-water formulations.

Nyame Mendendy Boussambe and coworkers [36], [39] had shown that hydrogel of partial glycerol esters of undecylenic acid and partial diglycerol esters of undecylenic acid (GMU and DGMU) self-assemble spontaneously with water first in aggregates and vesicles for GMU and just in aggregates for DGMU. The rising of solvo-surfactants concentrations at 10% in water, the organization involves and become lamellar phase organization. So, water is sandwiched by the layers formed by solvo-surfactants molecules [34], [36], [39]. This organization allows different bilayers to slide one over the other. These molecules organized in phases lamellars will adsorbed on the steel plate surface by their hydrophobic portions facing to the steel surface and the air or to the bitumen and the hydrophilic group in contact with water so as to forming a film on the surface of the steel plate. This film will help to avoid the adsorption of asphalt or bitumen on the steel plate surface. Nyame mendendy Boussambe et al. have also shown that pure GMU and pure DGMU adsorb very well on solid surface [39]. The GMU/water formulations were also found to have a low contact angle with the steel at  $<140^\circ$ , indicating good wettability, while also having superhydrophilic characteristics [40]. The addition of these two both properties permit to gel formulated to answer of this question or industrial problem. In lamellar phase organization, the surfactant formulations would create the barrier on solid surface of equipment, where the hydrophilic heads of the

formulations retaining the water in the middle, while the hydrophobic tails are partially adsorbed by the lipophilic bitumen.

Additionally, DGMU was more adsorbed by the bitumen as shown by the BDT with -4% for DGMU 20 H 80 compared to -3% for GMU 20 H 80 test and the FTIR-ATR analysis of the bitumen samples after the BDT test. This resulted in less DGMU being available to form a barrier relative to GMU because their chemical differences structures heads groups.

In terms of comparing the GMU and DGMU formulations with commercial agents, the only comparison from this study is ARA 4 (the commercial substrate agent from [12]), which functions in the same way as GMU and DGMU, that is, as a surfactant.

A comparison of AST performance characteristics of GMU and DGMU formulations with water relative to the commercial substrate is shown in Figure 4 and Figure 5. A higher residual mass for substrate ARAs are preferable, due to the economic advantage of being able to go a longer time before having to re-apply the agent. The residual mass for ARA 4 of 0.44 g/m<sup>2</sup> corresponds to a similar residual mass for GMU concentrated at 10-15% in water and DGMU concentrated at 30-50% in water. For time to beginning of slide, ARA 4 is comparable to GMU at 5% in water and DGMU at 30-50% in water. It should be noted as well that the results for the time to beginning of slide have higher standard deviations than residual mass and that the residual mass is the more important and consistent indicator of ARA performance.

When looking at the performance characteristics of GMU 20 H 80, it performs better than the commercial substrate in AST with a residual mass and lower time to beginning of slide, as is the case for all GMU/water formulations where GMU is dosed above 15%. However, the commercial substrate ARA is less degrading in AST than GMU 20 H 80, which corresponds to GMU 20 H 80 being more adsorbed by the bitumen in BDT compared to ARA 4.

GMU and DGMU were mixed with acetone at 10%. While the GMU/acetone formulation lixiviated the bitumen on the plate, the DGMU/acetone formulation performed as a substrate. Additionally, the time of beginning of slide was lower for the DGMU 10 A 90 than for the GMU-acetone formulation or any formulation of DGMU and water. These results suggest an interaction between DGMU and acetone that is markedly different from the one between GMU and acetone. Nevertheless, it should be kept in mind that acetone is far more expensive than water, and so a water based solution is still preferable.

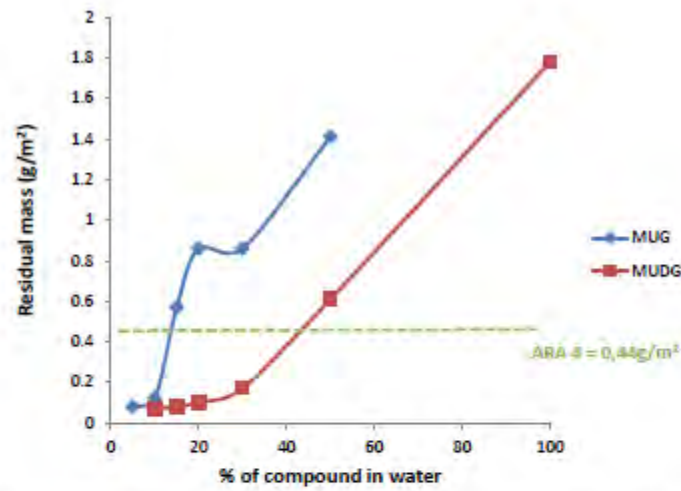


Figure 4 AST Performance of GMU and DGMU formulations with water in terms of residual mass compared to ARA 4

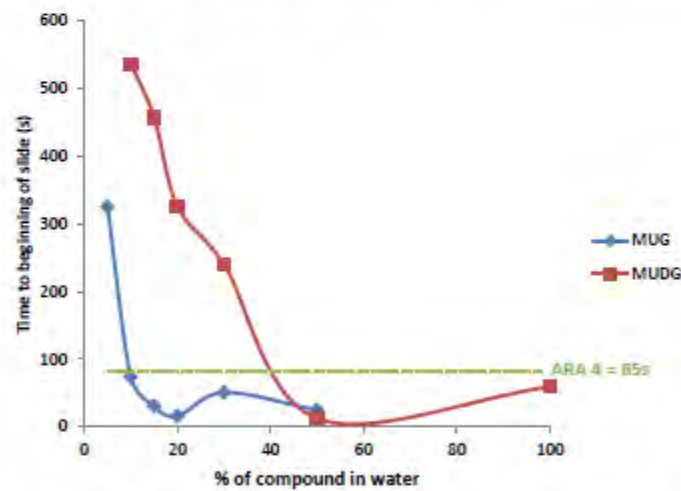


Figure 5 AST Performance of GMU and DGMU formulations with water in terms of time to beginning of slide compared to ARA 4

Based on this analysis, GMU 20 H 80 was selected as the optimum formulation for an ARA from this study. The ITS sample with GMU 20 H 80 was found to be 21% less resistant than the control, a result comparable to the least damaging C18 based ARA 2, but more than for ARA 4 (11%). This difference can be explained by the BDT result and FTIR-ATR analysis, as GMU 20 H 80 (-3.2%) was more adsorbed by the bitumen than

ARA 4 (-1.8%). As it is shown that ARAs adsorbed into the bitumen reduce its resistance and therefore, it is in the interests of ARA development to reduce the adsorption of the agent by bitumen. Nevertheless, GMU 20 H 80 remains a strong ARA candidate.

## Conclusions

Partial esters of glycerol and diglycerol (GMU and DGMU) are very good candidates for formulations as anti-adherents product for bitumen products. Indeed, thanks to their physicochemical properties that is to say their ability to be organized spontaneously aggregates and vesicles evolving in lamellar phase and their ability to be adsorbed on solid surfaces allow these small molecules solvo-surfactives respond well to the problem here. Hydrogels have shown results superior to formulations with acetone. All of these results was confirmed by the asphalt slide test and The chemical analysis was conducted by Fourier Transformed Infrared Spectrometry (FTIR) and Gas Chromatography (GC).

Thus, in the construction industry, the molecules of GMU and DGMU showed themselves efficient in treating on solids surfaces protections. They account for metal surface protection having an anti-adherent effect in bitumen. So, this new hydrogels formulation will be used to replace petroleum- derived anti-adherents products.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank FUI (French Designated Inter-Ministry Fund) and AGRIBTP research project ([www.agribtp.fr](http://www.agribtp.fr)) (BPI France -Région Midi-Pyrénées) for their financial support as well as Kemerid (France, [www.kemerid.com](http://www.kemerid.com)) for their technical support.

## REFERENCES

- [1] N. J. Krog, *Food emulsifiers and their chemical and physical properties*. In: Larsson, K., Friberg, S.E., Food Emulsions. New York and Basel: Marcel Dekker Inc., 1990.
- [2] E. S. Lutton, "Phase behavior of aqueous systems of monoglycerides," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 42, no. 12, pp. 1068-1070, Dec. 1965.
- [3] null Rummel, null Hardmeyer, null Widmer, null Chiu, null Nollert, null Locher, null Pedruzzi, null Landau, and null Rosenbusch, "Lipidic Cubic Phases: New Matrices for the Three-Dimensional Crystallization of Membrane Proteins," *J. Struct. Biol.*, vol. 121, no. 2, pp. 82-91, 1998.
- [4] N. Krog and K. Larsson, "Phase behaviour and rheological properties of aqueous systems of industrial distilled monoglycerides," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 2, no. 1, pp. 129-143, Feb. 1968.
- [5] J. Briggs and M. Caffrey, "The temperature-composition phase diagram of monomyristolein in water: equilibrium and metastability aspects," *Biophys. J.*, vol. 66, no. 3 Pt 1, pp. 573-587, Mar. 1994.
- [6] J. Briggs and M. Caffrey, "The temperature-composition phase diagram and mesophase structure characterization of monopentadecenoil in water," *Biophys. J.*, vol. 67, no. 4, pp. 1594-1602, Oct. 1994.
- [7] H. Chung and M. Caffrey, "Polymorphism, mesomorphism, and metastability of monoelaidin in excess water," *Biophys. J.*, vol. 69, no. 5, pp. 1951-1963, Nov. 1995.
- [8] H. Qiu and M. Caffrey, "Lyotropic and Thermotropic Phase Behavior of Hydrated Monoacylglycerols: Structure Characterization of Monovaccenin," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 24, pp. 4819-4829, Jun. 1998.
- [9] V. Chupin, J.-W. P. Boots, J. A. Killian, R. A. Demel, and B. de Kruijff, "Lipid organization and dynamics of the -water system. A 2H NMR study," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 109, no. 1, pp. 15-28, Jan. 2001.

- [10] B. Esteban, J.-R. Riba, G. Baquero, R. Puig, and A. Rius, "Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines," *Fuel*, vol. 102, no. 0, pp. 231–238, Dec. 2012.
- [11] R. Romera, A. Santamaría, J. Peña, M. Muñoz, M. Barral, E. García, and V. Jañez, "Rheological aspects of the rejuvenation of aged bitumen," *Rheol. Acta*, vol. 45, no. 4, pp. 474–478, 2006.
- [12] P. Mikhailenko, E. Ringot, and A. Bertron, "Determination of the performance and damage to asphalt of bio-sourced asphalt release agents (ARAs) Part II: Evaluation of biodegradable products for use as ARAs and bitumen removers (BR)," *Mater. Struct.*, 2015.
- [13] B. Tang and U. Isacson, "Chemical characterization of oil-based asphalt release agents and their emissions," *Fuel*, vol. 85, no. 9, pp. 1232–1241, Jun. 2006.
- [14] Q. A. Acton, *Silicones—Advances in Research and Application*. Atlanta, Georgia: Scholarly Editions, 2013.
- [15] B. Tang, "Applications of Solid-Phase Microextraction to Chemical Characterization of Materials Used in Road Construction," Division of Highway Engineering, Royal Institute of Technology, 2008.
- [16] M. Scardina, "An Introduction to Asphalt Release Agent," *The Asphalt RAP*, vol. 1, no. 7, 2007.
- [17] R. H. Olson, F. G. Mahoney, and D. R. Kodali, "Release agent composition for industrial application," 5800048, 04-May-1999.
- [18] D. R. Kodali, F. G. Mahoney, and R. H. Olson, "Release agent composition for industrial application," Nov-1997.
- [19] M. Kultala, "Release Oil," Feb-2000.
- [20] M. G. Kinnaird, "Method of releasing asphalt from equipment using surfactant solutions," 6126757, 03-Oct-2000.
- [21] G. Davies, "Release agent formulas and methods," 6902806, 07-Jun-2005.
- [22] W. T. J. Ballenger and T. J. S. Light, "Method of prevention of adhesion of hot-mix asphalt to containers and equipment," U.S. Patent 5186979, 1993.
- [23] S. T. Salmonsens, M. D. Frailey, J. J. Proctor, L. P. Krantz, and S. M. Crooks, "Asphalt release agent for truck beds," 5888279, 30-Mar-1999.
- [24] E. R. Martin and M. L. Coffey, "Asphalt release agents and use thereof," 6143812, 07-Nov-2000.
- [25] G. Mahr, T. Okabe, and K. Ito, "Release agents for bituminous substances," 6506444, 14-Jan-2003.
- [26] N. N. Zaki and R. E. Troxler, "ASPHALT RELEASE AGENT," 20130156962, 20-Jun-2013.
- [27] W. M. DeLong, "Asphalt release agent and system," U.S. Patent 5322554, 21-Jun-1994.
- [28] P. Mikhailenko, E. Ringot, A. Bertron, and G. Escadeillas, "Determination of the performance and damage to asphalt of bio-sourced asphalt release agents (ARAs) part I: developing test methods," *Mater. Struct.*, pp. 1–16, Mar. 2015.
- [29] P. Mikhailenko, E. Ringot, A. Bertron, and G. Escadeillas, "Determination of the performance and damage to asphalt of bio-sourced asphalt release agents (ARAs) Part I: Developing test methods," *Mater. Struct.*, 2015.
- [30] "NTPEP Evaluation of Asphalt Release Agents," 2014.
- [31] G. Nyame Mendendy Boussambe, R. Valentin, and Z. Mouloungui, "Structural analysis of partial and total esters of glycerol undecenoates and diglycerol undecenoates," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2015.
- [32] G. Nyame Mendendy Boussambe, J.-F. Fabre, R. Valentin, and Z. Mouloungui, "Highly intensified selective synthesis of partial polyol esters of undecylenic acid in direct esterification reaction melted gel conditions by site to site hydroxyl and carboxylic acid approach," *Eur. J. Lipid Sci. Technol. Submitting*, pp. 1–26, 2015.
- [33] G. Nyame Mendendy Boussambe, Z. Mouloungui, R. Valentin, A. Bertron, and J.-F. Fabre, "Utilisation d'une composition comprenant un mono- ou di-alkylénate en C7-C15 de mono- à tétra- (trialkanol en C3-C6) comme auxiliaire de mise en oeuvre de produits bitumineux et/ou de béton," 1553814, avril-2015.
- [34] G. Nyame Mendendy Boussambe, "Elaboration de composés oléophiles super amphiphiles biosourcés polymorphes rétenteurs et vecteurs d'eau dans les procédés de cure et bitumes," Institut national polytechnique de Toulouse, INPT-ENSIACET, 2015.



- [35] T. N. Kumar, Y. S. R. Sastry, and G. Lakshminarayana, "Preparation and surfactant properties of diglycerol esters of fatty acids," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 66, no. 1, pp. 153–157, Jan. 1989.
- [36] G. Nyame Mendendy Boussambe, R. Valentin, and Z. Mouloungui, "Self-assembling in water and on surfaces of biobased nano-objects of pure glycerol monoundecylenate and pure diglycerol monoundecylenate," in *4th International Colloids Conference*, Madrid, Spain, 2014.
- [37] B. L. Mojet, S. D. Ebbesen, and L. Lefferts, "Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 12, pp. 4843–4855, Nov. 2010.
- [38] K. Nakanishi, *Infrared absorption spectroscopy, practical*. San Francisco, 1962.
- [39] G. Nyame Mendendy Boussambe, R. Valentin, C. Gaillard, L. Navailles, F. Nallet, and Z. Mouloungui, "Self-assembling in water and on surfaces of biobased nano-objects of pure glycerol monoundecenoate and pure diglycerol monoundecenoate: Synthesis and Physico-chemical Properties," *Langmuir Submitt.*, 2015.
- [40] R. Valentin and Z. Mouloungui, "Superhydrophilic surfaces from short and medium chain solvo-surfactants," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 20, no. 1, pp. 33–44, 2013.